ELEKTROPHILE AMINIERUNG VON CARBANIONEN

Michael Bernheim

1981

ELEKTROPHILE AMINIERUNG VON CARBANIONEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Michael Bernheim
aus Augsburg

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Boche

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1981

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535726_0060

Vor zwei Dingen kann man sich nicht
genug in acht nehmen: beschränkt man
sich in seinem Fache, vor Starrsinn,
tritt man heraus, vor Unzulänglichkeit.

J. W. von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München von Juni 1977 bis Juni 1980 durchgeführt.

Herrn Prof. Boche danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen Kollegen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis.

Anerkennen möchte ich auch die Arbeit der Fortgeschrittenenpraktikanten, die mit Fleiß und Interesse einen wesentlichen Beitrag zum vorliegenden Ganzen geleistet haben.

Zu Dank verpflichtet bin ich den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Frau Eva Beckord für die Reinschrift des Manuskripts, sowie meiner Frau für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	12
1.	Aminierungsmittel zur Darstellung von tertiären Aminen	12
1.1.	Synthese	12
1.2.	Bemerkungen zu den Ausgangsverbindungen	15
1.3.	Eigenschaften	17
1.3.1.	Schmelzpunkte und Löslichkeiten	17
1.3.2.	Stabilität und Reaktivität	17
1.3.3.	Reaktivität gegenüber Carbanionen	22
2.	Aminierungsmittel zur Darstellung von primären Aminen	29
2.1.	Versuche mit O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin	29
2.2.	N,N-(Bis-trimethylsilyl)-O-arylsulfonyl-hydroxylamine (13)	29
2.3.	O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a)	31
2.3.1.	Versuchte Darstellung von 24a nach Zinner	32
2.3.2.	Versuchte Darstellung von 24a über N,N-Dibenzyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24d)	33
2.3.3.	Darstellung von 24a durch direkte Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit Hydroxylamin	36
2.3.4.	Eigenschaften und Reaktivität von 24a	38

		Seite
3.	Umsetzung von metallorganischen Verbindungen zu tertiären Aminen	39
3.1.	Alkylverbindungen	40
3.2.	Benzylverbindungen	42
3.3.	Arylverbindungen	44
3.4.	Allylverbindungen	45
3.5.	Acetylide	51
3.6.	Cyclopropylverbindungen	57
3.7.	Cyclopentadienylverbindungen	61
3.7.1.	Vorversuche	61
3.7.2.	Darstellung und Strukturaufklärung von Dimethylamino-cyclopentadien ($\underline{\underline{3}}\underline{7}$-$NMe_2$)	64
3.7.3.	Deprotonierung von Dimethylamino-cyclopentadien ($\underline{\underline{3}}\underline{7}$-$NMe_2$)	70
3.8.	Cyclononatetraenylverbindungen	73
3.9.	α-Sulfonylcarbanionen	82
3.10.	Enolate	88
3.11.	Aminierung von Esterenolaten mit Hilfe der Phasentransferkatalyse	96
3.12.	Anionen von Hydrazonen und Iminen	99
3.12.1.	Hydrazone	99
3.12.2.	Imine	102
4.	Umsetzung von metallorganischen Verbindungen zu primären Aminen	104
4.1.	Benzylverbindungen	105
4.2.	Arylverbindungen	106
4.3.	Allylverbindungen	107

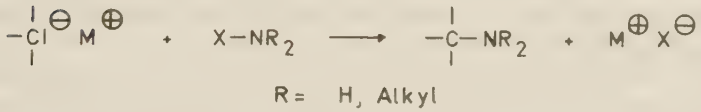
		Seite
4.4.	Acetylide	109
4.5.	Cyclopentadienylverbindungen	110
4.6.	Cyclononatetraenylverbindungen	111
4.7.	Enolate	112
5.	Zusammenfassung	114
C.	Experimenteller Teil	118
1.	Allgemeines	118
1.1.	Physikalische Meßgeräte	118
1.2.	Analysen, Schmelz- und Siedepunkte	118
1.3.	Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases; Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen	118
1.4.	Reinigung der Amine	119
2.	Aminierungsmittel	120
2.1.	Ausgangsverbindungen	120
2.1.1	Säurechloride	120
2.1.2.	Hydroxylamine	120
2.2.	Darstellung der Aminierungsmittel	123
3.	Elektrophile Aminierungen	131
3.1.	Alkylverbindungen	131
3.2.	Benzylverbindungen	132
3.3.	Arylverbindungen	136
3.4.	Allylverbindungen	137
3.5.	Acetylide	144
3.6.	Cyclopropylverbindungen	148

		Seite
3.7.	Cyclopentadienylverbindungen	149
3.8.	Aminierung und Alkylierung von Cyclononatetraenylanionen	157
3.8.1.	Ausgangsverbindungen	157
3.8.2.	Aminierungen	158
3.8.3.	Alkylierungen mit Essigsäure-(α-brombenzyl)-ester (56)	160
3.9.	α-Sulfonylcarbanionen	162
3.10.	Esterenolate	166
3.11.	Aminierung von Esterenolaten durch Phasentransferkatalyse	169
3.12.	Anionen von Hydrazonen und Iminen	170
D.	Literaturverzeichnis	175

A. Einleitung und Problemstellung

Metallorganische Verbindungen ("Carbanionen") haben, von den schon lange gebräuchlichen Grignardverbindungen abgesehen, im letzten Jahrzehnt in der präparativen Chemie große Bedeutung erlangt [1]. Aus Lithium- oder Magnesiumorganylen lassen sich durch Umsetzung mit einem jeweils geeigneten Elektrophil u. a. primäre, sekundäre [2,3,4] und tertiäre Alkohole [2,4,5], Thiole [6], Sulfinsäuren [7], Aldehyde [8,9], Ketone [10,11,12], Acetale [13] und Carbonsäuren [14,15,16] herstellen.

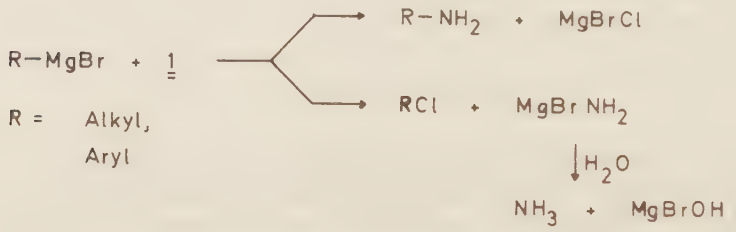
Natürlich machen derartige Reaktionen die klassischen Verfahren nicht überflüssig, sie ergänzen diese jedoch und können in Spezialfällen auch den einzig gangbaren Weg darstellen.
Auch Amine sind auf diesem Weg zugänglich. Als Elektrophil dienen hierzu Stickstoffverbindungen, die eine gute Austrittsgruppe tragen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



R = H, Alkyl

Sie stellt die Umpolung der normalen Aminsynthese durch nukleophile Substitution dar:

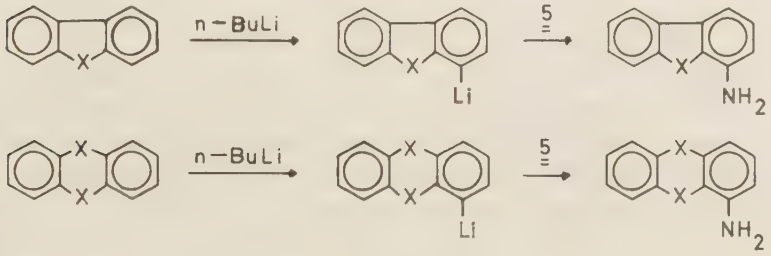
Erste systematische Untersuchungen liegen von Coleman vor. Er setzte Alkyl- und Aryl-magnesiumbromide mit Chloramin (1) um [17,18] und erhielt in 25 (C_6H_5MgBr) bis 85 % ($C_6H_5CH_2MgBr$) Ausbeute primäre Amine, neben zum Teil erheblichen Mengen Ammoniak und Alkyl- bzw. Arylchlorid.



Die Verwendung von Mono- und Dibromamin statt 1 führte zu schlechteren Ausbeuten [19,20], die Reaktion mit Stickstofftrichlorid lieferte Gemische von primären und sekundären Aminen [21]. Ebenfalls Gemische resultierten bei dem Versuch, mit Alkyldichloraminen (2), Monoalkylchloraminen (3) und Dialkylchloraminen (4) reine sekundäre bzw. tertiäre Amine herzustellen [22].

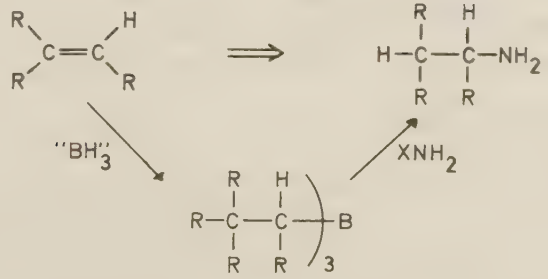
Dagegen konnte Coleman, wiederum mit 1, Lithium-, Dialkylzink- und Dialkylmagnesiumverbindungen in mäßigen bis or-

dentlichen Ausbeuten glatt zu primären Aminen umsetzen [23,24]. Andere Autoren setzten O-Methyl-hydroxylamin (5) und O-Benzyl-hydroxylamin [27] ein, um Grignard-Verbindungen in meist guten Ausbeuten in primäre Amine umzuwandeln. Ebenfalls 5 verwendete Gilman zur Aminierung der Lithio-Derivate einiger Heterocyclen [28].



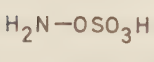
Hier sei erwähnt, daß die meisten Halogenamine, besonders jedoch Stickstofftrichlorid, sowie auch 5, bereits bei Raumtemperatur zersetzlich sind und bei Temperaturerhöhung, bei Belichtung und bei Umsetzungen heftig explodieren können [29]. Sie werden am besten in Lösung gehandhabt, die man vor der Reaktion herstellt und titriert.

Mehrere Arbeitsgruppen verwendeten die elektrophile Aminierung, um aus Boranen primäre Amine zu gewinnen, was formal einer anti-Markownikow-Addition von Ammoniak an ein Olefin entspricht.

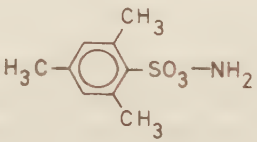


H.C. Brown [30] und C. Viel [31] nahmen Hydroxylamin-O-sulfonsäure (6) als Aminierungsmittel. 6 ist eine stabile, kommerziell erhältliche Verbindung, die allerdings aufgrund ihrer sauren Eigenschaft für die Aminierung hydrolyseempfindlicher Metallorganyle nicht geeignet ist. Die Aminierung der Borane verläuft mit hoher Regio- und Stereospezifität, die Ausbeuten liegen zwischen 30 und 50 %.

Tamura [32] verwendete in ähnlichen Versuchen O-(Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (7), das, zu spontaner Zersetzung neigend, nur als wasserhaltiges Präparat isoliert werden kann und deshalb für die Aminierung z. B. von Grignard-Verbindungen nicht in Frage kommt.

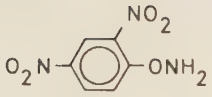


6

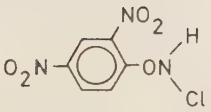


7

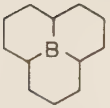
Über eine interessante Boran-Aminierung berichtete R.H. Mueller [33]. Er ließ O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8) mit tert.-Butylhypochlorit reagieren und setzte das entstandene N-Chlor-O-(2,4-dinitro-phenyl)-hydroxylamin (9) mit Perhydroboraphenalen (10) um. Nach oxidativem Aufarbeiten erhielt er den Alkohol 11, den er zu dem N-Analogen von 10, 12, dehydratisieren konnte.



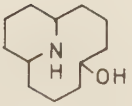
8



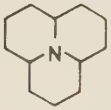
9



10



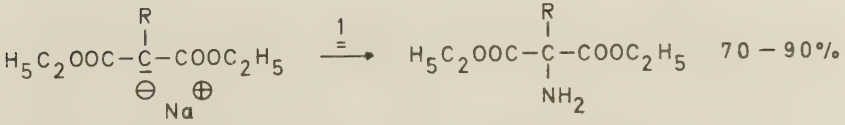
11



12

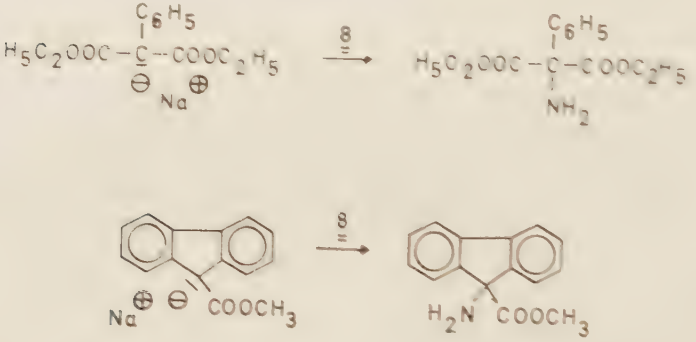
Dies stellt bis dato die einzige glatt verlaufende elektrophile Aminierung einer Kohlenstoffverbindung mit einem zweiwertigen Aminierungsmittel dar.

Relativ spät wurden Enolatanionen als Substrate für Aminierungen eingesetzt. 1969 erhielt Horiike [34] durch Umsetzung der Natriumsalze von α-Alkyl- und α-Arylmalonestern mit Chloramin (1) die entsprechenden α-Aminoderivate.

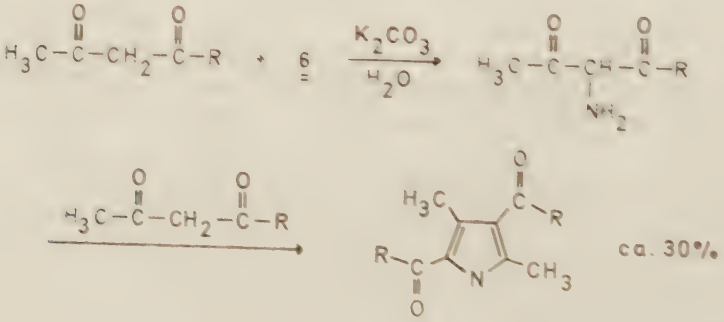


R = H, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, sek-C_4H_9, C_6H_5, C_6H_5-CH_2

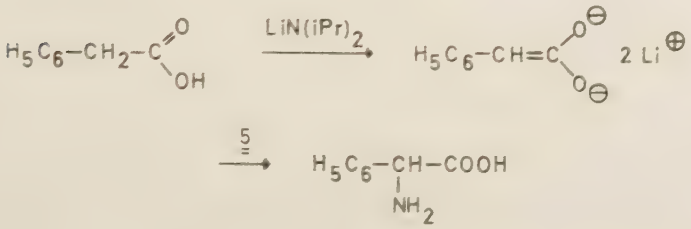
In ähnlicher Weise setzte Sheradsky [35] im gleichen Jahr die Anionen von α-Phenylmalonsäurediethylester und 9-Fluorenylcarbonsäuremethylester ein. Als Aminierungsmittel verwendete er O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8). Die Ausbeuten lagen um 50 %.



Yamura [36] und Schmitz [31] untersuchten gleichzeitig die Aminierung von α-Acetylessigestern und 1,3-Diketonen. Aufgrund der relativ großen Acidität der Substrate konnte in wäßriger Lösung mit Kaliumcarbonat als Base und Hydroxylamin-O-sulfonsäure (8) als Aminierungsreagens gearbeitet werden. Die primären Produkte wurden nicht isoliert, sie kondensierten mit der jeweiligen Ausgangsverbindung zu Pyrrolen.



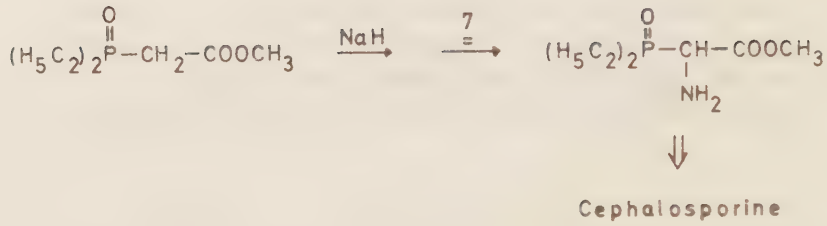
Eine prinzipiell sehr fruchtbare Anwendung der elektrophilen Aminierung fand Yamada [38]. Er ließ das Dianion der Phenylessigsäure mit O-Methyl-hydroxylamin (5) reagieren und isolierte nach wäßrigem Aufarbeiten Phenylalanin.



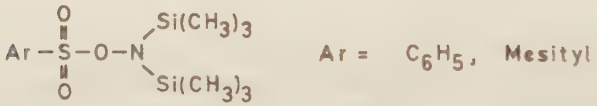
Allerdings ließ sich diese elegante Aminosäuresynthese nicht verallgemeinern.

Die Reaktion von O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8) mit den Anionen verschiedener Carbonylverbindungen beschrieben jüngst Loudon und Miller [39]. Es zeigte sich, daß die von zwei Akzeptorgruppen stabilisierten Anionen (von Malonester z. B.) in ordentlichen Ausbeuten zu aminieren sind, wie auch frühere Berichte anderer Autoren zeigen [34,35,36,37], während schlechter stabilisierte Enolate nur in geringen Ausbeuten die entsprechenden Amine lieferten.

Wohl die erste wichtige präparative Anwendung fand die Aminierung von Carbanionen in einer Arbeit von Edwards [40]. Durch Deprotonierung von Diethylphosphonoacetat und nachfolgende Umsetzung mit O-(Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (7) konnte die Cephalosporinsynthese um vier Stufen verkürzt werden.



H. Bayer [41] entwickelte für einen Schritt seiner Tetrazensynthese die N,N-(Bis-trimethylsilyl)-O-(arylsulfonyl)-hydroxylamine (13), die die N,N-(Bis-trimethylsilyl)-amino-Gruppe als Elektrophil übertragen können. In einigen Vorversuchen setzte er 13 mit Methylmagnesiumiodid, Phenyl-



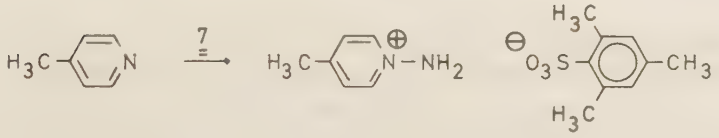
13

magnesiumbromid sowie mit Methyl-, Phenyl-, n-Butyl- und Cyclopentadienyl-lithium um und konnte die entsprechenden N,N-(Bis-trimethylsilyl)-amine in guten bis sehr guten Ausbeuten isolieren. Diese Verbindungen können durch saure Hydrolyse leicht in primäre Amine umgewandelt werden, sofern diese nicht selbst säureempfindlich sind.

Die Aminierung von Carbanionen macht nur einen kleinen Teil der Reaktionen von elektrophilen Stickstoffverbindungen $X\text{-}NR_2$ aus. So wurde hauptsächlich mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (6) und O-(Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (7) eine

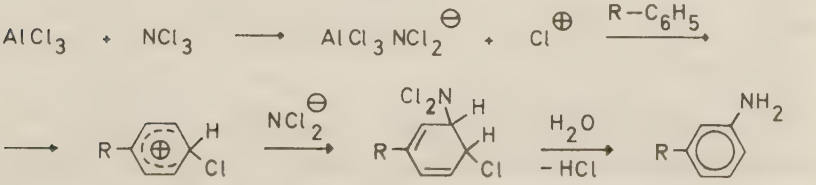
große Anzahl von anderen Nukleophilen wie Amine, Phosphine, Sulfide, Thiole, Sulfoxide in die entsprechenden NH_2-Derivate überführt [42,43].

z.B.



Andererseits ist eine reiche Vielfalt von Reaktionen von Chloramin (1) und Stickstofftrichlorid mit Kohlenstoffverbindungen bekannt, die zu Aminen führen, jedoch keine elektrophile, sondern eine nukleophile oder radikalische Substitution darstellen.

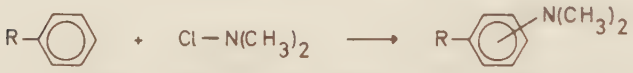
Kovacic [44] bearbeitete eingehend die Reaktionen von Stickstofftrichlorid mit Aromaten und Alkanen unter Einwirkung von Lewissäuren wie Aluminiumchlorid.
Bei alkylsubstituierten Aromaten erhielt er fast ausschließlich die meta-Aminoverbindungen, was er durch elektrophile Chlorierung in para-Stellung, nachfolgende Addition von NCl_2^- und abschließende HCl-Eliminierung erklärte.



Diese spezifische meta-Substitution läßt sich präparativ

gut ausnützen.
Verzweigte Alkane zeigten bei der Umsetzung die gleichen Reaktionen wie ihre Chloride unter Solvolysebedingungen, nämlich Carbeniumion-Umlagerungen, so daß auch hier eine elektrophile Aminierung ausgeschlossen werden kann.

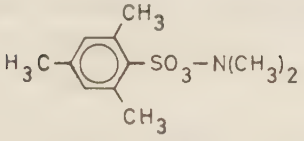
Bock und Kompa [45] entwickelten ebenfalls Verfahren zur Aminierung von Aromaten. Sie ließen diese mit Dimethylchloramin in konzentrierter Schwefelsäure, mit oder ohne Belichtung, oder in Nitroalkanen mit Aluminiumchlorid als Katalysator reagieren. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde nicht geklärt, jedoch deutet die Substitution in allen Positionen (ortho, meta und para) auf die Beteiligung von Radikalen hin.



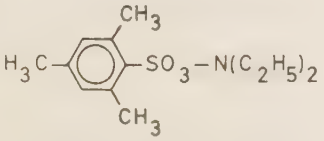
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Aminierung von Carbanionen zum großen Teil nur in Einzelfällen untersucht worden ist, wenn man von der Darstellung von Aminen aus Boranen [30-33] und den Arbeiten von Coleman [17-24] vielleicht absieht. Außerdem wurden für die meisten Versuche Aminierungsreagentien verwendet, die aufgrund ihrer sauren Eigenschaft nur für wenige metallorganische Verbindungen geeignet (6) oder sehr giftig (1) oder explosiv (1, 7) sind.

1976 wurde im Arbeitskreis Boche begonnen, die elektrophile Aminierung genauer zu untersuchen [46]. In N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) und seinem N,N-

Diethyl-Analogen (14b) fand man Aminierungsreagentien,



14a



14b

die ausreichend stabil und haltbar waren und mit Metallorganylen zu Aminen reagierten, den ersten tertiären Aminen, die durch diese Reaktion rein erhalten wurden. Als Substrate dienten Butyllithium, Phenylmagnesiumbromid sowie die Lithioderivate von Naphthalin, Propen, Diphenylcyclopropan und Tricyclo[4.1.0.$O^{2,7}$]heptan. Die Ausbeuten lagen zwischen 40 und 70 %.

Ausgehend von den positiven Erfahrungen mit 14a,b, vor allem bei der Aminierung gespannter Ringsysteme, war es Aufgabe der vorliegenden Arbeit, möglichst viele metallorganische Verbindungen mit 14 oder ähnlichen, weiter verbesserten Reagentien zu tertiären Aminen umzusetzen. Daneben sollte die Suche nach einem Aminierungsmittel zur Darstellung von primären Aminen, das die Nachteile von 1, 6 und 7 nicht zeigt, weitergehen. Ziel der Versuche war es, Aussagen und Voraussagen zu ermöglichen über das Verhalten der verschiedenen Carbanionen sowie der Aminierungsmittel bei den Aminierungsreaktionen. Ferner war auf den Einfluß des Lösungsmittels und des Gegenions zu achten. Im Vordergrund stand jedoch nicht eine mechanistische Untersuchung sondern eine Erkundigung der Bedingungen für eine elektrophile Aminierung von "Carbanionen", nicht zuletzt im Hinblick auf die Synthese neuer, anders schwer zugänglicher Amine.

B. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

1. Aminierungsmittel zur Darstellung von tertiären Aminen

1.1. Synthese

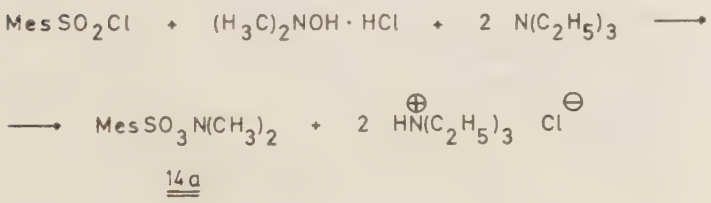
Die von N. Mayer [46] hergestellten 14a und 14b erwiesen sich in puncto Zugänglichkeit und Stabilität als den N-unsubstituierten Derivaten (z. B. 7) überlegen. Deshalb fanden auch in der vorliegenden Arbeit Aminierungsmittel des Typs $X\text{-}NR_2 (R \neq H)$ und damit die Synthese von tertiären Aminen das Hauptinteresse. X bedeutet hier einen Sulfonsäure-, Phosphinsäure- oder Phosphorsäurerest, R eine cyclische oder acyclische Alkylgruppe. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verwirklichten Kombinationen von X und NR_2 und die bislang erzielten Ausbeuten.

Tab. 1: Aminierungsmittel $X\text{-}NR_2 (R \neq H)$ (14a-k) mit Ausbeuten (in %)

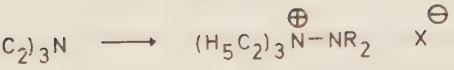
X \ NR_2	$N(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$	N⬡	N⬠
CH_3SO_3	14e, 63%	—	—	—
$C_6H_5SO_3$	14f, 51%	14g, 28%	14h, 55%	—
$MesSO_3$*)	14a, 85%	14b, 68%	14c, 42%	14d, 19%
$(C_6H_5)_2PO_2$	14i, 68%	—	—	—
$(C_6H_5)_2P(S)O$	14j, 63%	—	—	—
$(C_6H_5O)_2PO_2$	14k, 72%	—	—	—

*) Mes bedeutet 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)

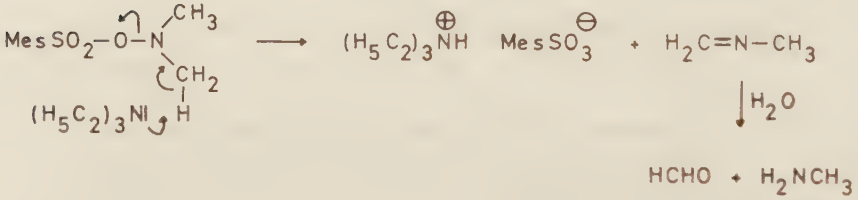
Die Herstellung erfolgte aus dem jeweiligen N,N-disubstituierten Hydroxylamin oder dessen Hydrochlorid und dem entsprechenden Säurechlorid unter Verwendung von Triethylamin als Base, hier gezeigt am Beispiel von 14a:



Dieser Syntheseweg bedeutet eine große Erleichterung gegenüber dem von N,N-unsubstituierten O-Acyl-hydroxylaminen (z. B. 7), der nicht wie bei 14 verlaufen kann, da unsubstituiertes Hydroxylamin (H_2NOH) zumindest von Sulfonsäurechloriden am Stickstoff angegriffen wird. In diesen Fällen muß deshalb zunächst die NH_2-Funktion geschützt und danach die Schutzgruppe wieder entfernt werden [47,48]. (Hierzu ausführlicher in Punkt B 2.1. und B 2.3.). Als Lösungsmittel diente Methylenchlorid. Bei -20 °C bis 0 °C wurde das Säurechlorid (außer bei 14e) zugetropft, nach längstens zwei Stunden das ausgefallene Ammoniumsalz mit Wasser herausgewaschen und das Produkt nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels aus Ether umkristallisiert.
Von Nachteil ist, daß bei den stabileren Vertretern von 14 die Ansatzgröße auf 100 mmol, bei den instabileren (siehe 1.3.) auf 50 mmol beschränkt ist. Bei größeren Ansätzen sinkt die prozentuale Ausbeute drastisch. Hierfür und für die zum Teil ohnehin unbefriedigenden Ausbeuten können folgende Gründe angeführt werden: Bereits gebildetes 14 reagiert mit dem Triethylamin zu einem Hydraziniumsalz, eine Reaktion, die mit 7 eingehend untersucht worden ist [42,43].



Des weiteren kann sich entstandenes Aminierungsmittel während der Reaktions- und Aufarbeitungszeit thermisch zersetzen. Die relativ instabilen Derivate 14c, d und g zeigen ja auch die schlechtesten Ausbeuten. Wichtiger noch als die thermische ist wahrscheinlich eine basenkatalysierte Zersetzung nach folgendem Muster:



Eine solche Fragmentierung ist von anderen Autoren [49] für ein ganz ähnliches System beschrieben worden; sie wird weiter unten noch ausführlicher diskutiert.

Die Verwendung noch sperrigerer Hilfsbasen (z.B. N,N-Diisopropyl-ethylamin) brachte keine Verbesserung, da auch sterisch sehr gehinderte Amine aminiert werden [42] und die oben erwähnte Eliminierung fördern können. Dagegen gelang es, durch besonders kräftiges Rühren (KPG-Rührer auch bei kleinen Ansätzen) die Ausbeuten deutlich zu erhöhen, was wohl auf die Ausschaltung lo-

kaler Überhitzungen und damit der thermischen Zersetzung zurückzuführen ist.

Die oben genannten Nebenreaktionen wurden jedoch nicht an Hand von Neben- oder Zersetzungsprodukten belegt. Bei den meisten Derivaten von 14 bildeten sich beim Umkristallisieren, d.h. beim Lösen des Rohproduktes in Ether unterschiedliche Mengen eines rötlichen, in Ether unlöslichen Öles, von dem die klare Lösung des reinen 14 abdekantiert wurde. Die Natur dieses Öles konnte jedoch nicht ermittelt werden, da es keine interpretierbaren Spektren lieferte. 14a-k wurden durch ^{1}H-NMR- und Massenspektren sowie durch Verbrennungsanalysen identifiziert.

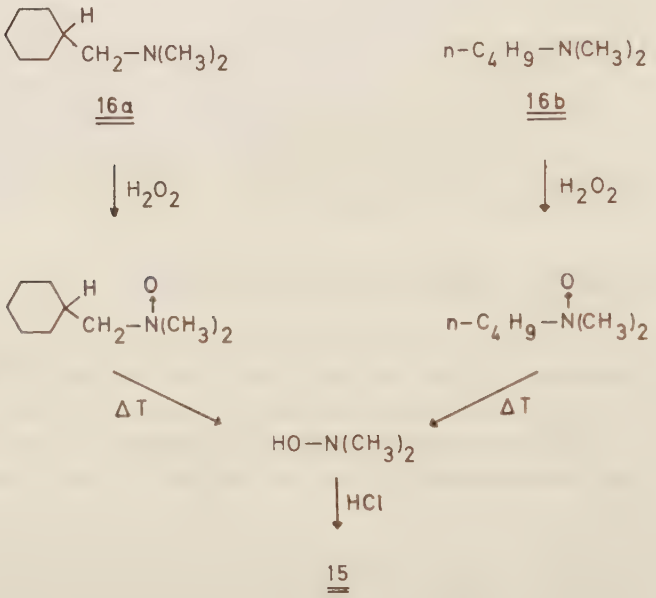
1.2. Bemerkungen zu den Ausgangsverbindungen

Die Aminierungsmittel 14 wurden z. T. in großen Mengen benötigt, so daß bei der Frage nach dem besten Derivat von 14 neben der Stabilität und Reaktivität des Aminierungsreagens (s. B 1.3.) auch die Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen in Betracht gezogen werden muß.

Von den Säurechloriden sind Methansulfonsäurechlorid (für 14e), Benzolsulfonsäurechlorid (für 14f, g, h) und Phosphorsäurediphenylesterchlorid (für 14k) kommerziell erhältlich. Mesitylensulfonsäurechlorid (für 14a, b, c, d) kann in einer Stufe leicht in größeren Mengen gewonnen werden [50], während Diphenylphosphinsäurechlorid (für 14i) und Diphenylthiophosphinsäurechlorid (für 14j) jeweils in drei z. T. recht aufwendigen Schritten hergestellt werden müssen [51].

Von den benötigten Hydroxylaminen war das N,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid (15) bei weitem das wichtig-

ste. Der beste Zugang zu 15 ist in Organic Syntheses beschrieben [52]. Dabei wird (Cyclohexylmethyl)-dimethylamin (16a) zum Aminoxid oxidiert, das bei der Pyrolyse in N,N-Dimethylhydroxylamin und Methylencyclohexan zerfällt.



Ein Nachteil ist, daß 16 erst in drei Stufen [53] hergestellt werden muß. Die Gesamtsynthese von 15 verläuft in etwa 50-proz. Ausbeute, ist aber experimentell und finanziell recht aufwendig. Wir ersetzten deshalb 16a durch Butyldimethylamin (16b), das käuflich oder in einer Stufe [54] zugänglich ist. Die so verbesserte Synthese ist billiger und gestattet es, bei gleicher Gesamtausbeute etwa in der halben Zeit

15 zu gewinnen.

Die anderen Hydroxylamine, N,N-Diethylhydroxylamin [55] (für 14b und 14g), N-Hydroxypiperidin [56] (für 14c und 14h) und N-Hydroxypyrrolidin [57] (für 14d) wurden vorzugsweise durch Oxidation des entsprechenden Amins mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Die Ausbeuten hierbei sind mäßig, doch wird dies durch die billigen Ausgangsverbindungen und den geringen Aufwand wettgemacht.

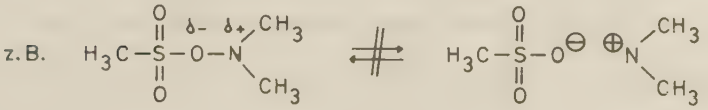
1.3. Eigenschaften

1.3.1. Schmelzpunkte und Löslichkeiten

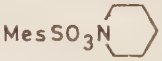
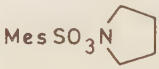
Die Vertreter von 14 sind mit Ausnahme von 14f bei Raumtemperatur farblose Festkörper, die sich in Chloroform und Methylenchlorid sehr gut, in Ether und Tetrahydrofuran (THF) bis auf 14a und 14i gut lösen. In Tabelle 2 sind die Schmelzpunkte und Löslichkeitseigenschaften zusammengefaßt.

1.3.2. Stabilität und Reaktivität

Die ^{1}H-NMR-Verschiebungen (δ) der zum Stickstoff α-ständigen H-Atome in 14a-k betragen 2.60 bis 3.28 ppm. Zum Vergleich: das Methylsignal von N-Methylaminen liegt um 2.3, das von N-Methylammonium-Ionen um 3.3 ppm [58]. Der Stickstoff in den Aminierungsmitteln 14 trägt also eine deutlich positive Partialladung, die O-N-Bindung ist polarisiert.

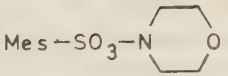
z.B. 

Tab. 2: Schmelzpunkte und Löslichkeiten von 14a-k

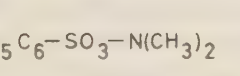
Verbindung		Schmp. [°C]	Löslichkeit in Ether und THF
$MesSO_3N(CH_3)_2$	14a	103 – 104	-
$MesSO_3N(C_2H_5)_2$	14b	68 – 69	+
$MesSO_3N$ 	14c	50 – 51	+
$MesSO_3N$ 	14d	23 – 24	+
$CH_3SO_3N(CH_3)_2$	14e	31 – 34	+
$C_6H_5SO_3N(CH_3)_2$	14f	18 – 19	+
$C_6H_5SO_3N(C_2H_5)_2$	14g	46 – 47	+
$C_6H_5SO_3N$	14h	57 – 58	+
$(C_6H_5)_2PO_2N(CH_3)_2$	14i	129 – 131	-
$(C_6H_5)_2P(S)ON(CH_3)_2$	14j	96 – 98	+
$(C_6H_5O)_2PO_2N(CH_3)_2$	14k	46 – 48	+

Diese Polarisierung geht aber nicht soweit, daß 14 gänzlich dissoziiert und Nitreniumionen bildet, deren Existenz sowieso nicht eindeutig gesichert ist [59].

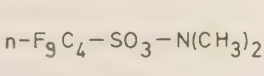
Es gelang jedoch nicht, die besonders reaktiven Aminierungsmittel N-(O-Mesitylsulfonyl)-hydroxymorpholin (14l), N,N-Dimethyl-O-(pentafluorphenylsulfonyl)-hydroxylamin (14m) und N,N-Dimethyl-O-(perfluorbutylsulfonyl)-hydroxylamin (14n) herzustellen.



14l

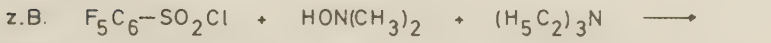


14m



14n

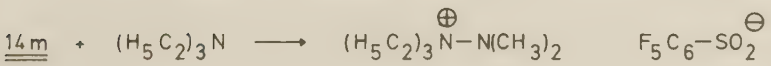
Wie gewöhnlich, wurden dabei das jeweilige Säurechlorid, das Hydroxylamin und Triethylamin umgesetzt. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen öligen Produkte zeigten im ^{1}H-NMR-Spektrum intensive Ethyl-Signale, die auch nach sorgfältigem Abziehen alles Flüchtigen, also auch überschüssigen Triethylamins, nicht verschwanden.
Es wurde angenommen, daß 14l, m, n zwar entstanden waren, aufgrund ihrer hohen Reaktivität jedoch sofort das Triethylamin zu einem Hydraziniumsalz aminierten (s. B 1.1.).



z.B. $F_5C_6-SO_2Cl + HON(CH_3)_2 + (H_5C_2)_3N \longrightarrow$

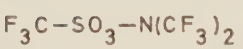
$\longrightarrow F_5C_6-SO_3-N(CH_3)_2$

14m

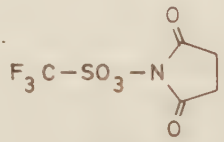


14m + $(H_5C_2)_3N \longrightarrow (H_5C_2)_3\overset{\oplus}{N}-N(CH_3)_2 \quad F_5C_6-SO_2^{\ominus}$

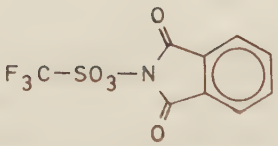
Diese Instabilität von 14l, m, n läßt sich durch den verstärkten Elektronenentzug aus der O-N-Bindung erklären.
Ob hier, wie bei den gezielten Aminierungen mit 14a-k, Nitreniumionen eine Rolle spielen, ist nicht geklärt.
Verschiedene Autoren haben die Reaktionen von Chloramin (1) [60], Hydroxylamin-O-sulfonsäure (6) [61] und O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8) [62] mit Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff- und Phosphornukleophilen kinetisch untersucht und dabei ein Zeitgesetz zweiter Ordnung gefunden, was einem S_N2-Mechanismus am Stickstoff des Aminierungsmittels gerecht wird und gegen das Auftreten von Nitreniumionen spricht.
Andererseits konnten in jüngster Zeit noch stärker elektronegativ substituierte Hydroxylamin-Derivate (14o, p, q, r) [63,64] hergestellt werden, die bemerkenswert stabil sind; sie zeigen eher Radikalreaktionen als elektrophile Aminierungen.



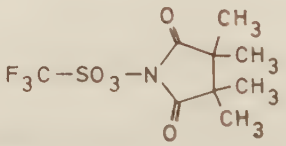
14 o



14 p



14 q



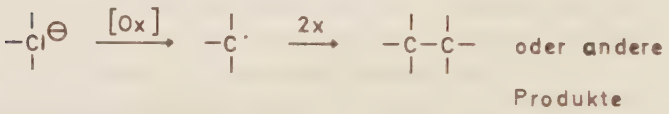
14 r

Von anderen Autoren [65] dagegen wird berichtet, daß die Reaktion von Trifluormethansulfonsäurechlorid mit Hydroxylamin zu keinen isolierbaren Produkten führte.

Die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten und untersuchten Aminierungsmittel 14a-k sind (zumindest bei tiefer Temperatur) stabile Verbindungen, wenn auch einige von ihnen an der Grenze der Isolierbarkeit zu liegen scheinen. Dies sind vor allem die Ethyl-, Piperidin- und Pyrrolidinderivate (14b, g; 14c, k und 14d). (Das Morpholinanaloge 14l konnte nur an Hand seiner Reaktionsprodukte nachgewiesen werden). So können sich diese Aminierungsreagentien im unreinen Zustand (z. B. während des Aufarbeitens) schon bei Raumtemperatur spontan zersetzen, wobei allerdings nie eine Explosion zu beobachten war, wie sie für das N,N-unsubstituierte 7 berichtet wird [40,42]. Im reinen Zustand sind die genannten Verbindungen einige Wochen bei -30 °C haltbar, wonach sich allerdings langsam wieder Verunreinigungen bilden, die bei Raumtemperatur eine rasche Zersetzung auslösen können. Die N,N-Dimethylderivate hingegen sind wesentlich stabiler; einzelne Proben von 14a und 14i zeigten auch nach einem Jahr bei 0 °C ^{1}H-NMR-spektroskopisch nur geringe Verunreinigungen, die aber die Stabilität nicht merklich beeinflußten. Es fiel auf, daß alle Vertreter von 14 sich oberhalb des Schmelzpunktes schnell zersetzen, gleich wie hoch dieser liegt.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal aller Verbindungen 14 ist ihre oxidierende Wirkung, die auch H. Bayer [41] bei den N,N-(Bis-trimethylsilyl)-O-arylsulfonylhydroxylaminen (13) beobachtete. So wurde Kaliumiodid von 14 sofort zu Iod oxidiert.

Metallorganyle reagieren gewöhnlich bereitwillig mit Oxidationsmitteln:

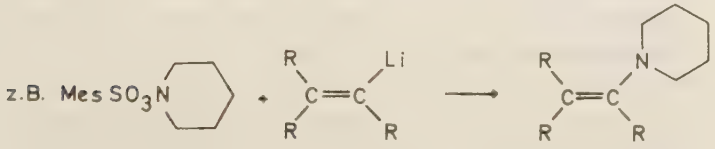


In dieser Arbeit konnten jedoch nur in zwei Fällen derartige Oxidationsprodukte bei Aminierungsreaktionen gefunden werden (s. Punkt 3.5.).

1.3.3. Reaktivität gegenüber Carbanionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von 14 mit metallorganischen Verbindungen hing neben der Stabilität des jeweiligen Aminierungsmittels von dessen Löslichkeit ab, wobei die Unterschiede nicht allzu groß waren [66]. Die hochreaktiven 14c, d und k reagierten bereits bei -100 °C mit tert.-Butyllithium, allerdings zu keinem definierten Produkt. Mit allen anderen verliefen die Aminierungen zwischen -40 °C und 0 °C in wenigen Minuten, wobei die in den ausschließlich verwendeten Lösungsmitteln Ether und Tetrahydrofuran (THF) gut löslichen 14e und k bei tieferer Temperatur reagieren als die schwerlöslichen 14a und i.
14e und k sind somit aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer Stabilität, Löslichkeit und Reaktivität die besten der hier untersuchten Aminierungsmittel.

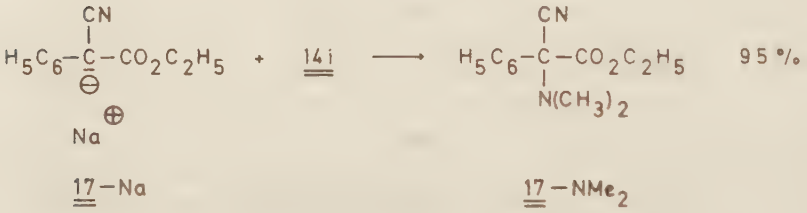
Die allermeisten hier beschriebenen Versuche wurden mit den N,N-dimethylsubstituierten 14a, e, f, i, j und k gemacht. Die Ethylverbindungen 14b und g zeigten keine von jenen abweichenden Eigenschaften und wurden daher sowie ihrer geringeren Stabilität wegen nicht ausführlicher untersucht. Die Piperidin- und Pyrrolidinderivate 14c, d und h wurden ursprünglich zur Synthese von sterisch gehinderten und damit stabilen Enaminen hergestellt.



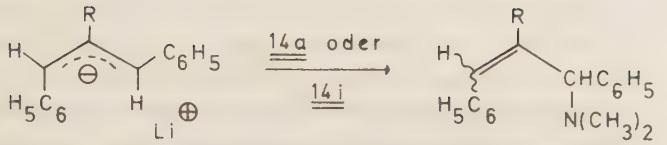
Die Umsetzung mit Vinylanionen sowie auch Vorversuche mit n-Butyl- und t-Butyllithium führten jedoch alle zu völlig undefinierten Produkten.

Die Ausbeuten bei den erfolgreichen Aminierungen mit 14 überstreichen den ganzen Bereich zwischen 20 und 95 %, wobei solche um 50 % am häufigsten sind.
Als wichtigstes Nebenprodukt wurde in allen Versuchen mehr oder weniger viel Kohlenwasserstoff (protoniertes Carbanion) gefunden, auch bei 1:1-Umsetzungen und nichtwäßriger Aufarbeitung (wodurch eine Protonierung des Carbanions durch Wasser ausgeschlossen ist), während das Aminierungsmittel in den allermeisten Fällen abreagiert hatte.
Ein extremes Beispiel stellt hier die Reaktion des Natriumsalzes von Propiophenon mit 14i, die ausschließlich zu Propiophenon und Natrium-diphenylphosphinat führte, dar.

Dagegen wurde das Natriumsalz von 2-Cyanophenylessigsäureethylester (17) nahezu quantitativ zu 17-NMe_2 aminiert.



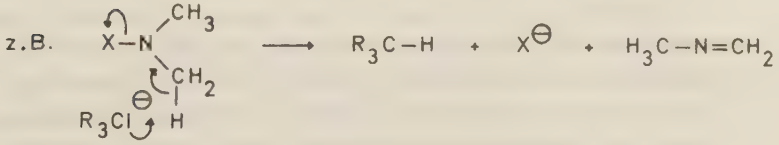
Desgleichen ergab das Dreiringanion 18-Li nur Kohlenwasserstoff 18, während die Allylanionen 19-Li in immerhin 22 - 44 proz. Ausbeute die gewünschten Amine lieferten.



19—Li 19—NMe$_2$

Weiterhin aminierte 14i 1-Naphthylmagnesiumbromid (20-MgBr) in 40 proz., Benzylmagnesiumchlorid (21-MgCl) in 90 proz. Ausbeute.

Wie in Abschnitt 1.1. erwähnt, lassen sich O-substituierte Hydroxylamine an der N-Alkylgruppe bzw. N,N-unsubstituierte Derivate am Stickstoff deprotonieren [40,49]. Diese Reaktion wurde auch für das Entstehen der Kohlenwasserstoffe bei den hier beschriebenen Aminierungsreaktionen verantwortlich gemacht.



Daß das Proton von der N-Methylgruppe stammt, wird durch die Tatsache erhärtet, daß auch Aminierungsmittel, die keinen anderen ähnlich aciden Wasserstoff tragen, wie 14f, i, j, k, deprotoniert wurden. Überhaupt brachte die Variation des Aminierungsreagens nur graduelle Unterschiede in der Ausbeute.

Dagegen scheint die Natur des "Anions" einen großen Einfluß auf das Verhältnis von Protonierung und Aminierung zu haben, wie man aus den obigen Beispielen und dem in den weiteren Kapiteln Geschilderten ersieht. So beobachtet man generell, daß - bei gleichem Gegenion M^+ - das Anion, bei dem die negative Ladung über mehrere Zentren verteilt ist, mehr zur Aminierung neigt als eines, bei dem die Ladung an einem C-Atom lokalisiert ist.

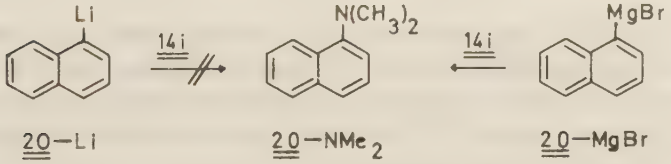
Da einer der bestimmenden Faktoren der Aciditätsskala von CH-aciden Verbindungen die Delokalisierung der negativen Ladung im Anion ist, scheint die Basizität des Anions ein wichtiger Faktor zu sein [67a,b].

Dies läßt sich mit Hilfe des Prinzips der harten und weichen Säuren und Basen von Pearson und Schwarzenbach [67c] ausdrücken: ein Anion mit gut verteilter Ladung ist weicher und damit nukleophiler als eines mit schlecht delokalisierter. Auf das hier beschriebene Problem angewendet, bedeutet dies, daß bei einem gut mesomeriestabilisierten Metallorganyl (z. B. 19-Li) die Basizität gegenüber der Nukleophilie reduziert ist, und damit die Aminierung gegenüber der Protonierung günstiger wird. Bereits Coleman [17] erhielt bei der Umsetzung von 1 mit Phenylmagnesiumbromid 25 % Aminierung, mit Benzylmagnesiumbromid 85 %. Wahrscheinlich sind beide Reaktionswege bei den meisten Carbanionen prinzipiell möglich, doch ist die Protonierung in ungünstigen Fällen einfach schneller. Krueger [61] beobachtete bei der kinetischen Untersuchung der Reaktion von 6 mit anorganischen Nukleophilen einen Unterschied von über sechs Zehnerpotenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen stärkstem (Ethanthiolat) und schwächstem (Hydroxid-Ion) Nukleophil. Offensichtlich war in seinem System die Deprotonierung so wenig be-

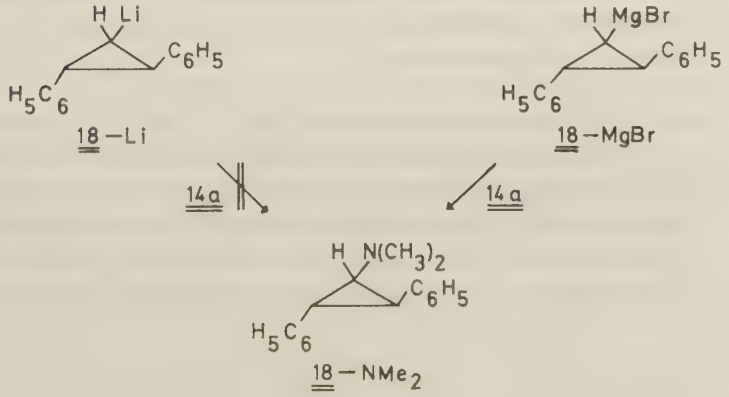
günstigt, daß er auch die langsamen Aminierungen verfolgen konnte.

Das bisher Gesagte gilt für Carbanionen mit dem gleichen Gegenion. Wie wirkt sich nun bei einem bestimmten Metallorganyl der Wechsel des Metalls aus?

Wie bereits erwähnt, ließ sich aus 1-Naphthyl-magnesiumbromid (20-MgBr) mit 14i 40 % 1-Dimethylaminonaphthalin (20-NMe_2) gewinnen. In einem analogen Versuch mit 1-Naphthyllithium (20-Li) dagegen war keinerlei Amin zu erhalten.



Genauso lieferte, wie oben beschrieben, das Dreiring-Anion 18-Li nur Kohlenwasserstoff. Sein Grignard-Analoges 18-MgBr gestattete dagegen die Isolierung des bis dahin unbekannten 18-NMe_2 in 47 % Ausbeute.



Ein weiteres Beispiel für den Einfluß des Gegenions ist die Aminierung von Acetyliden. Weder Lithium noch Magnesium führten hier zum Ziel, erst die Verwendung der Cuprate erbrachte die gewünschten Inamine $\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$.

$$\underset{\underline{\underline{22}}\text{-Cu}}{(R-C\equiv C)_2CuLi} \xrightarrow{14e} \underset{\underline{\underline{22}}\text{-}NMe_2}{R-C\equiv C-N(CH_3)_2}$$

Diese Befunde bestätigten die oben erwähnte Tendenz: weniger elektropositive Metalle als Gegenionen senken die Basizität der Carbanionen und erhöhen ihre Nukleophilie [67a], wodurch die Aminierungsreaktion verstärkt zum Zuge kommt.

Diese Reaktivitätsbetrachtungen sollen eine ungefähre Ordnung in die gefundenen Ergebnisse bringen. In den Punkten B 3. und B 4. sind noch weitere Belege aufgeführt. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, wie die Aminierung der sehr basischen Alkyllithium-Verbindungen, die immerhin in etwa 40 proz. Ausbeute verläuft. Es muß weiteren, mehr mechanistischen und quantitativen Versuchen vorbehalten bleiben, das hier gefundene Konzept zu untermauern.

Bezüglich des Lösungsmittels gab es nicht viel Auswahl: von den für metallorganische Umsetzungen in Frage kommenden konnten Ether und Tetrahydrofuran im Grunde gleichermaßen verwendet werden, wobei jedoch in einigen Fällen Tetrahydrofuran wegen seiner besseren Löslichkeitseigenschaften für die Aminierungsmittel und bestimmte

Metallorganyle (z. B. Cyclopentadienyllithium) der Vorzug zu geben war. Die in puncto Lösungsvermögen noch besseren dipolaraprotischen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) kamen nicht in Frage, da sie entweder aminiert werden (DMSO) [32] oder das Aminierungsreagens undefiniert zersetzen (DMF, HMPT), wie in einigen Vorversuchen nachgewiesen werden konnte.

2. Aminierungsmittel zur Darstellung von primären Aminen

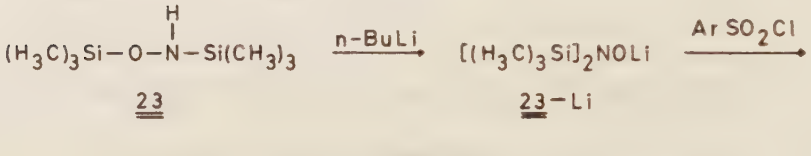
2.1. Versuche mit O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8)

Von den in der Einleitung dieser Arbeit geschilderten, von anderen Autoren verwendeten Aminierungsreagentien scheint 8 eines der besten zu sein: es sind keine Giftwirkungen von ihm bekannt, es ist nicht explosiv, es ist haltbar und wurde in jüngeren Arbeiten [32,35,39,47a,48b] benützt. Es lag daher nahe, 8 für eine genauere Untersuchung der Gewinnung von primären Aminen heranzuziehen.
Es gelang allerdings nicht, 8 nach einer der beiden beschriebenen Methoden [47,48] darzustellen. Ein Grund dafür wurde auch nach direkter Korrespondenz mit Tamura [47b] nicht gefunden. Die Versuche wurden abgebrochen.

2.2. N,N-(Bis-trimethylsilyl)-O-arylsulfonyl-hydroxylamine (13)

Bei den von anderen Autoren durchgeführten Versuchen mit 8 [32,35,39,47a,48b] wurden die Aminierungen vorgenommen, nachdem die Schutzgruppe der Aminofunktion entfernt war. Eine andere ist die von H. Bayer [41] gefundene Möglichkeit, das geschützte Hydroxylamin mit

dem Säurechlorid zu verbinden, dann das entstandene Zwischenprodukt als Aminierungsmittel einzusetzen und die Schutzgruppe erst nach der Aminierung zu entfernen. Diese Methode ließ sich mit den Bis-(trimethylsilyl)-verbindungen (13) verwirklichen.



23 → 23-Li → ArSO$_2$N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$ (13) → R$_3$C–N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$ → 1. H$_3$O$^\oplus$ | 2. OH$^\ominus$ → R$_3$C–NH$_2$

13a: Ar = C_6H_5 [41]

13b: Ar = Mes [41]

13c: Ar = p-CH_3–C_6H_4 [68]

In der vorliegenden Arbeit wurde nur 13c dargestellt, und zwar nach einer Vorschrift von King und Walton [68], die einfacher ist als die von H. Bayer [41], da sie die Isolierung von 23-Li umgeht und eine wäßrige Aufarbeitung von 13c gestattet.

Der Umweg über das Anion des Hydroxylamins (23-Li) ist bei der Synthese von 13 immer nötig, da ein hypothetisches N,N-(Bis-trimethylsilyl)-hydroxylamin nicht existent ist, sondern nur das N,O-Derivat 23. Bei der Deprotonierung von 23 wandert dann auch der zweite Trimethylsilylrest zum Stickstoff [69].

13c ist ein farbloser Festkörper mit niedrigem Schmelzpunkt. Er zersetzt sich bei Raumtemperatur bereits merklich, ist jedoch nicht explosiv und kann bei -30 °C einige Tage aufbewahrt werden. King und Walton [69] konnten 13c nicht, ebensowenig wie H. Bayer [41] 13a und b, analysenrein erhalten.

In dieser Arbeit wurden Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid und Pentamethylcyclopentadienyllithium mit 13c in 40, 60 und 10 proz. Ausbeute zu den entsprechenden NH_2-Verbindungen umgesetzt. Trotz dieser Erfolge setzten wir die Versuche mit 13c nicht weiter fort, da dessen Darstellung und Handhabung sich als recht aufwendig und dabei wenig effektiv erwiesen. Es konnten nur jeweils 25 mmol in einem Ansatz hergestellt werden, wobei etwa jeder dritte Ansatz überhaupt kein definierbares Produkt lieferte. Dazu kommt noch die Instabilität auch der gereinigten Verbindung. Offensichtlich ist 13c einer Reihe von Nebenreaktionen zugänglich, darunter auch Radikalreaktionen. Diese sind in Lit. [41] eingehend untersucht worden. 13 mag für einen ganz bestimmten Spezialfall, bei dem es auf den präparativen Aufwand nicht ankommt, geeignet sein. Als Basis für größere Versuchsreihen ist es jedoch zu umständlich.

2.3. O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a)

Das von Tamura eingehend untersuchte O-(Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (7) kann wegen seiner Explosivität nur als wasserhaltiges Präparat gefahrlos verwendet werden, besitzt aber gegenüber hydrolyse-unempfindlichen Nukleophilen ausgezeichnete Aminierungseigenschaften [42]. Nachdem in der Reihe der N,N-dimethyl-substituierten

Aminierungsmittel (14) die Phosphinsäurederivate merklich stabiler als die Sulfonsäureabkömmlinge sind, wurde vermutet, daß das Phosphinsäureanaloge zu 7, nämlich 24a, ebenfalls beständiger ist als 7 selbst und damit gefahrlos von Wasser zu befreien.

$(H_5C_6)_2PO_2N(CH_3)_2$ stabiler als $MesSO_3N(CH_3)_2$

14i 14a

$(H_5C_6)_2PO_2NH_2$ stabiler als $MesSO_3NH_2$?

24a 7

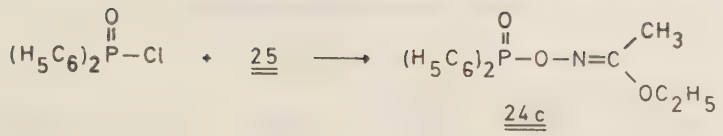
2.3.1. Versuchte Darstellung von 24a nach Zinner

Eine Arbeit aus dem Jahr 1960 über Diphenylphosphinsäurederivate [51b] beschreibt die Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit Hydroxylamin und weist dem nicht sehr stabilen, aber isolierbaren Produkt die Struktur 24b zu.

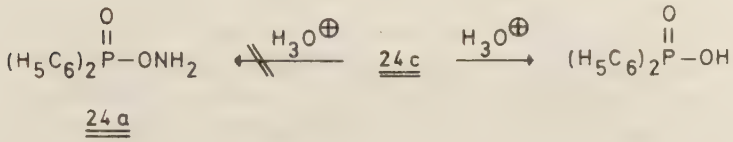
$$(H_5C_6)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-Cl + H_2N-OH \longrightarrow (H_5C_6)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-OH \quad \text{Lit.}^{51b)}$$

24b

In Kenntnis dieser Veröffentlichung wurde daher in der vorliegenden Arbeit versucht, 24a nach der Methode von Zinner herzustellen, d.h. die NH_2-Funktion des Hydroxylamins zu schützen. Die Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit Acethydroximsäure-ethylester (25) [70] lieferte das Zwischenprodukt 24c in farblosen, analysenreinen Kristallen in 81 % Ausbeute.



Die Behandlung von 24c mit Perchlorsäure, wäßriger Salzsäure oder gasförmigem Chlorwasserstoff erbrachte jedoch nicht 24a, sondern nur Diphenylphosphinsäure.

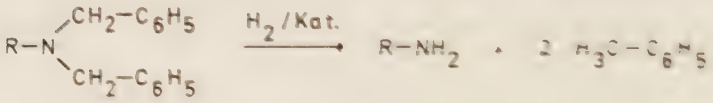


Die Spaltung war also nicht an der C-N-Doppelbindung erfolgt, sondern an der P-O-Einfachbindung, wie es auch bei der sauren Hydrolyse von Phosphinsäureestern geschieht [71]. Diese verläuft wesentlich schneller und glatter als die entsprechende Reaktion der Carbonsäure- und Sulfonsäureester.

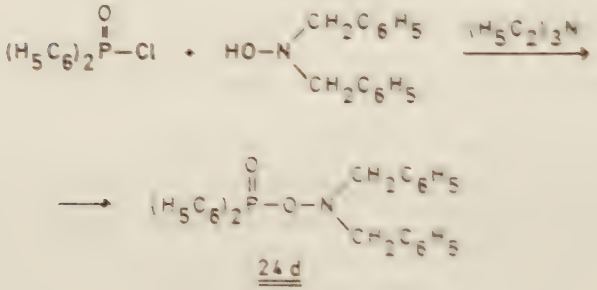
2.3.2. Versuchte Darstellung von 24a über N,N-Dibenzyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24d)

Nach dem im Abschnitt B 2.3.1. Beobachteten galt es für die Aminofunktion des Hydroxylamins eine Schutzgruppe zu finden, die sich ohne Verwendung von Säure und Lauge wieder abspalten ließ. Eine solche Aufgabe können prinzipiell Benzylgruppen erfüllen, die, an einen Amin-Stickstoff gebunden, durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff entfernt werden können, wo-

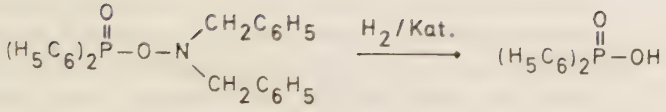
bei je nach der Zahl der Benzylgruppen ein primäres oder sekundäres Amin und Toluol entstehen [72].



Aus diesem Grund wurde 24d aus N,N-Dibenzylhydroxylamin [73] und Diphenylphosphinsäurechlorid hergestellt. Es ist eine stabile, analysenreine Verbindung.



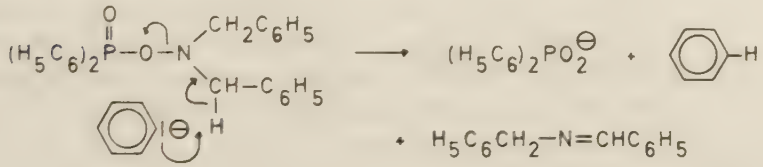
Die Reaktion mit Wasserstoff und Palladium als Katalysator führte jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt 24a. 24d nahm drei Moläquivalente Wasserstoff auf, wonach Diphenylphosphinsäure isoliert wurde. Es war somit neben den beiden Benzylgruppen auch die Hydroxylaminfunktion, also die N-O-Bindung, reduziert worden [74]. Nach einem Versuch mit nur einem Äquivalent Wasserstoff verblieb ebenfalls nur Diphenylphosphinsäure, Dibenzylamin, das dabei hätte übrig bleiben müssen, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.



24 d

Es bestand noch eine zweite Möglichkeit, 24d als Aminierungsmittel zu verwenden. Ähnlich wie bei 13c sollte es möglich sein, den elektrophilen Stickstoff samt den Schutzgruppen zu übertragen und diese erst am fertigen Amin abzuspalten.

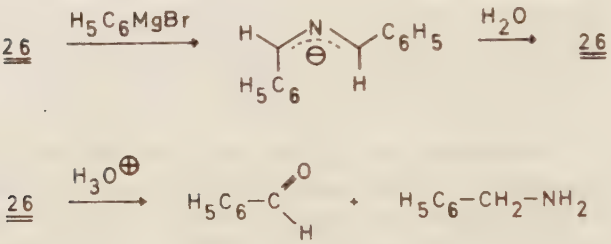
Die Umsetzung von 24d mit Phenylmagnesiumbromid führte aber nicht zu dem gewünschten N,N-Dibenzyl-anilin. Bei der Zugabe des Metallorganyls zu 24d färbte sich die Reaktionsmischung sofort tief violett. Nach der Hydrolyse mit Wasser, wobei die Färbung verschwand, konnten Benzaldehyd, Benzylamin und N-Benzyliden-benzylamin (26) NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Folgender Mechanismus erklärt diesen Befund: 24c wurde von Phenylmagnesiumbromid in α-Stellung zum Stickstoff deprotoniert und spaltete dann 26 ab.



26

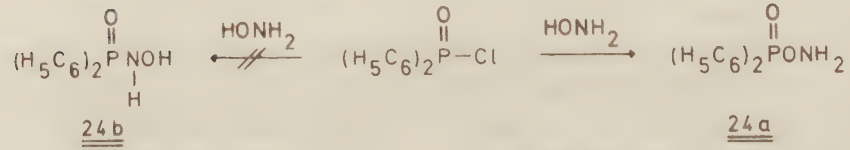
24d ist zu dieser Reaktion, etwa im Vergleich mit den N,N-dimethyl-substituierten Analoga 14a, e, f, i, j und k (s. B 1.1. und B 1.3.) besonders begünstigt, weil die Deprotonierung am benzylischen Kohlenstoff-

atom sehr leicht erfolgt. 26 wurde im Reaktionsgemisch auch wieder deprotoniert, wobei ein Azaallylanion entstand. Dieses ist tief violett gefärbt, wie der Vergleich mit einer authentischen Probe ergab. Nach der sauren Aufarbeitung fand man dann wieder 26 und seine Hydrolyseprodukte Benzaldehyd und Benzylamin.

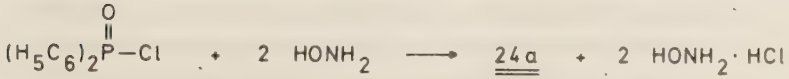


2.3.3. Darstellung von 24a durch direkte Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit Hydroxylamin

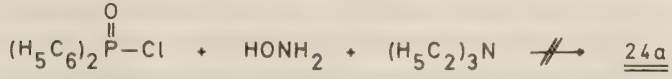
1979 untersuchte Harger [75] das Reaktionsprodukt aus Diphenylphosphinsäurechlorid und Hydroxylamin erneut. Dabei konnte er chemisch und spektroskopisch beweisen, daß es sich um O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) handelte und nicht um das N-substituierte Derivat (24b), das Kreutzkamp und Schindler [51b] 1960 postuliert hatten.

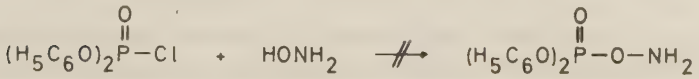


24a wird durch Zutropfen von Diphenylphosphinsäurechlorid zu einer Suspension von freiem Hydroxylamin in Benzol hergestellt. Wir erhielten es in 46 proz. Ausbeute.
Die Synthese hat einen großen Nachteil: als Base für den entstehenden Chlorwasserstoff muß ebenfalls das aufwendig herzustellende und recht instabile Hydroxylamin [76] dienen.



Es gelang nicht, diesen Nachteil durch Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase oder durch Verwendung des preiswert erhältlichen und stabilen Hydroxylaminhydrochlorids mit zwei Äquivalenten Triethylamin zu beseitigen. In beiden Fällen wurden nur undefinierbare Öle erhalten, genauso wie bei dem Versuch, das nur über drei Stufen zugängliche Diphenylphosphinsäurechlorid durch das käufliche Phosphorsäurediphenylesterchlorid zu ersetzen.





2.3.4. Eigenschaften und Reaktivität von 24a

24a ist ein farbloser Festkörper, der sich im reinen Zustand oberhalb von 130 °C zersetzt, aber nie explosionsartig. Damit ist 24a, wie erwartet, wesentlich stabiler als O-(Mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (7). Es ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, außer in heißem Chloroform, heißem Ethanol und heißem Methanol, aus dem es umkristallisiert wird. Hier kommt ein zweiter Nachteil ins Spiel: in heißer Lösung zersetzt sich 24a schon weit unterhalb des Schmelzpunktes. In der Praxis wurde deshalb so verfahren, daß das Rohprodukt in mehreren kleinen Portionen (ca. 5 g) möglichst schnell aus höchstens 50 °C warmem Methanol umkristallisiert wurde. So konnten die Ausbeuteverluste in Grenzen gehalten werden (ca. 50 %), während bei Verwendung größerer Mengen 24a oder heißeren Methanols fast das ganze Präparat verloren ging. Einmal gereinigtes 24a kann bei 0 °C zumindest über einige Wochen problemlos aufbewahrt werden.
Zersetzungsprodukte sind Diphenylphosphinsäure sowie ein Gas, das von Loudon und Miller [39] bei der analogen Reaktion von O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8) als Gemisch von Stickstoff und Ammoniak beschrieben wurde. Diese Zersetzung ist baseninitiiert, d.h. der erste Schritt ist eine Deprotonierung an der Aminogruppe von 8 oder 24, und kann deshalb auch von metallorganischen Verbindungen eingeleitet werden.

Mit 24a wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch zu wenige Versuche gemacht, als daß sich Gesetzmäßigkeiten angeben ließen wie für die N-substituierten 14. Es konnten jedoch Aryl-, Benzyl-, Allyl-, Cyclopenta-

dienyl-, Cyclononatetraenylanionen sowie ein Acetylid und ein Enolat erfolgreich zu den entsprechenden NH_2-Verbindungen umgesetzt werden. Allerdings lagen die Ausbeuten um mindestens 10 - 20 % unter den mit 14 erreichten. Die Deprotonierung durch die Carbanionen dürfte also bei 24a eine noch größere Rolle spielen, was mit der Erwartung in Einklang steht.
Die Reaktionszeiten sind bei 24a deutlich länger als bei 14, möglicherweise wegen seiner sehr schlechten Löslichkeit. Umsetzungen mit stark gefärbten Anionen, die eine grobe Verfolgung der Reaktion erlaubten, waren bei -10 °C bis Raumtemperatur in 15 bis 60 min abgelaufen.

24a ist bei allen Nachteilen das beste der in dieser Arbeit untersuchten Reagentien zur Darstellung von primären Aminen. Die einzelnen Ergebnisse auf diesem Gebiet sind in Abschnitt B 4. geschildert.

3. Umsetzung von metallorganischen Verbindungen zu tertiären Aminen

Im folgenden werden die Umsetzungen mit den N,N-dialkyl-substituierten Aminierungsmitteln 14, nach Substraten (Carbanionen) geordnet, beschrieben.
Die meisten Versuche wurden mit Umsätzen in der Grössenordnung von 10 mmol durchgeführt, jedoch scheinen auch größere Ansätze (bei Cyclopentadienyl-lithium z. B. 30 mmol) ohne Ausbeuteminderung möglich zu sein.
Anfänglich wurde das Aminierungsmittel gelöst oder suspendiert vorgelegt und dazu die Anionlösung getropft. Es zeigte sich aber, daß es arbeitstechnisch einfacher ist, das Aminierungsreagens in Substanz zu dem gelösten Metallorganyl zu geben, ohne daß sich

dabei am Reaktionsverlauf oder an der Ausbeute etwas ändert. Nur bei der Darstellung von thermisch instabilen Aminen erwies es sich als zweckmäßig, das Aminierungsreagens in Lösung zuzutropfen. Hierbei waren die gut löslichen 14e und 14k besonders nützlich.

3.1. Alkylverbindungen

Die N,N-dimethyl- bzw. N,N-diethylsubstituierten Aminierungsreagentien 14a, 14f und 14g setzten sich mit n-Butyllithium (27-Li) und Methyllithium (28-Li) zu den entsprechenden Aminen 27-NMe_2, 28-NMe_2 und 28-NEt_2 um.

$$\underset{14}{R-SO_3-N(CH_3)_2} + \underset{27-Li}{n\text{-}BuLi} \longrightarrow \underset{27-NMe_2}{n-C_4H_9-N(CH_3)_2}$$

14a: R = Mes; 14f: R = C_6H_5.

$$\underset{14a}{} + \underset{28-Li}{CH_3Li} \longrightarrow \underset{28-NMe_2}{CH_3-N(CH_3)_2}$$

$$\underset{14g}{H_5C_6-SO_3-N(C_2H_5)_2} + \underset{28-Li}{} \longrightarrow \underset{28-NEt_2}{CH_3-N(C_2H_5)_2}$$

Die Aminierungsprodukte 27-NMe_2, 28-NMe_2 und 28-NEt_2 wurden aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit gleich mit Methyliodid versetzt und als Methoiodide isoliert und charakterisiert.

Die Ausbeuten erreichten 33 bis 45 %. Dies paßt nicht in das in Punkt B 1.3.3. aufgestellte Konzept, wonach n-Butyllithium (27-Li) und Methyllithium (28-Li) als sehr wenig stabilisierte "Anionen" stark basisch und wenig nukleophil sein und somit nahezu ausschließlich zur Deprotonierung des Aminierungsmittels tendieren sollten. Die erreichten Ausbeuten liegen aber immerhin so hoch wie bei der Aminierung der gut stabilisierten 1,3-Diphenylallyl-anionen 19-Li. Auch Coleman [23] erhielt aus 27-Li und Chloramin (1) 33 Prozent n-Butylamin.

Die Ursache für diese Diskrepanz liegt möglicherweise darin, daß 27-Li und 28-Li wie alle niederen Metallalkyle nicht monomer vorliegen, sondern im Kristall, in der Gasphase und auch in Lösung zu oligomeren Einheiten aggregiert sind. In Ether oder Tetrahydrofuran bilden n-Butyl- (27-Li) und Methyllithium (28-Li) tetramere Strukturen [77]. Diese Aggregate sind gerade bei kleinen Alkylresten dank geringer sterischer Hinderung relativ stabil, weswegen die entsprechenden Metallorganyle weniger reaktiv als erwartet sind.

Man könnte nun annehmen, daß bei der Umsetzung mit den Aminierungsmitteln 14 Protonierung und Aminierung gleichermaßen verlangsamt sind, so daß trotz Aggregatbildung die Protonierung die Oberhand behält. Es ist jedoch vorstellbar, daß die Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindungen, durch die die Assoziate zusammengehalten werden [67a], eine Delokalisierung der negativen Partialladung bewirken, was die Basizität herabsetzt, die Nukleophilie jedoch erhöht (weichere Base nach Pearson-Schwarzenbach [67c]). Dies käme der Aminierung zugute. Zum Vergleich dazu sei erwähnt, daß Diphenylcyclopropyl-lithium (18-Li) und Naphthyllithium (20-Li), die aufgrund sterischer Hinderung keine oder

nur sehr schwache Assoziate bilden, überhaupt nicht zu aminieren waren.

Die Piperidinderivate 14c und 14h reagierten sehr rasch mit n-Butyllithium, mit t-Butyllithium (29-Li) sogar bei -100 °C. Bei diesen Umsetzungen resultierten jedoch nur viskose Öle, deren Spektren nicht zu interpretieren waren.

3.2. Benzylverbindungen

In diesem Abschnitt werden die Aminierungen von Benzylmagnesiumchlorid (21-MgCl) sowie der Lithiumderivate von Diphenylmethan (30-Li) und Triphenylmethan (31-Li) behandelt. Sie lieferten mit die höchsten Ausbeuten, die im Rahmen dieser Arbeit überhaupt erzielt wurden.

$$\underset{\underline{21}\text{-MgCl}}{H_5C_6CH_2MgCl} + \underset{\underline{14i}}{(H_5C_6)_2PO_2-N(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{\underline{21}\text{-NMe}_2}{H_5C_6CH_2-N(CH_3)_2} \quad 90\%$$

$$\underset{\underline{30}\text{-Li}}{(H_5C_6)_2CHLi} + \underset{\underline{14e}}{H_3C-SO_3-N(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{\underline{30}\text{-NMe}_2}{(H_5C_6)_2CH-N(CH_3)_2} \quad 87\%$$

$(H_5C_6)_3CLi$ + 14e ⟶ $(H_5C_6)_3C-N(CH_3)_2$ 60 %

31-Li 31-NMe_2

Die Produkte 21-NMe_2, 22-NMe_2 und 23-NMe_2 wurden spektroskopisch und durch Vergleich der Schmelzpunkte der Verbindungen bekannt oder das Produkt 21-NMe_2 mit den Literaturangaben identifiziert. Die hohen Ausbeuten lassen sich mit der guten Delokalisierung der negativen Ladung in 21-MgCl, 22-Li und 23-Li erklären. Bei 31 ist der Ausbeuteabfall gegenüber 21 und 30 vielleicht mit starker sterischer Hinderung zu begründen.

Mit 21-MgCl gelang auch die einzige erfolgreiche Umsetzung der piperidin-substituierten Aminierungsmittel.

21-MgCl + $H_5C_6-SO_2-N$⟨ ⟩ ⟶ $H_5C_6-CH_2-N$⟨ ⟩ 88 %

44

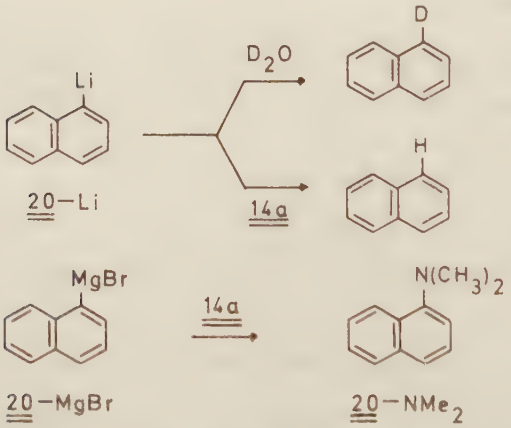
Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auf eine systematische Untersuchung von 13c und seines Mesityl-Analogen (13g) verzichtet wurde.

Natürlich ist nach wie vor die Umsetzung des jeweiligen Bromids mit Dimethylamin die Methode der Wahl

zur Darstellung von 21-NMe_2 [78a], 30-NMe_2 [78b] und 31-NMe_2 [78c], jedoch scheinen gerade die Benzylanionen wertvolle Hinweise zum Verständnis der elektrophilen Aminierung zu liefern.

3.3. Arylverbindungen

Hier wurde vor allem ein Unterschied zwischen 1-Naphthyl-lithium (20-Li) und 1-Naphthyl-magnesiumbromid (20-MgBr) bei der Umsetzung mit N,N-dimethylsubstituierten Aminierungsreagentien registriert. 20-Li, das durch Halogen-Metall-Austausch aus 1-Bromnaphthalin und n-Butyllithium hergestellt wurde, lieferte nur Naphthalin. Dagegen wurde aus 20-MgBr mit verschiedenen Aminierungsmitteln zwischen 30 und 50 % 1-Dimethylamino-naphthalin erhalten.

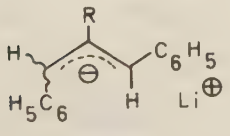


Bei der Reaktion von 20-Li mit 14a wurde das Aminierungsmittel jedoch völlig verbraucht, ein Hinweis

darauf, daß die Protonierung von 20-Li nicht durch eingeschlepptes Wasser erfolgte. Ein Fehlschlagen des Halogen-Metall-Austausches kann auch nicht für das Scheitern der Aminierung verantwortlich gemacht werden, insofern als nach dem Aufarbeiten von 20-Li (bzw. der Lösung, die 20-Li enthielt), mit Deuteriumoxid wenigstens 50 % 1-Deutero-naphthalin massenspektroskopisch nachgewiesen wurden. Der Rest bestand aus Naphthalin und 1-Butylnaphthalin.
Trotz der nur 50 proz. Ausbeute beim Halogen-Metall-Austausch wird der Unterschied deutlich: 20-Li reagierte ausschließlich als Base, das "weichere" 20-MgBr dagegen teilweise als Nukleophil, das sich in 30 - 50 proz. Ausbeute aminieren läßt.

3.4. Allyl-Verbindungen

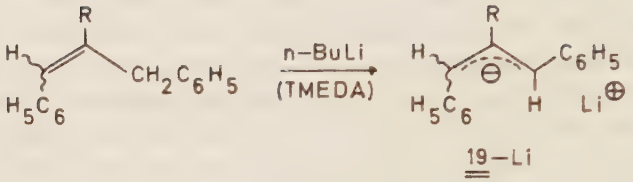
Die ersten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Amine wurden in dieser Arbeit aus den Allyl-Anionen 19-Li hergestellt.



19-Li

R = H, CH_3, C_6H_5, $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$

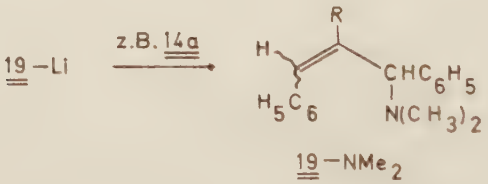
Diese lassen sich leicht aus dem jeweiligen Propen durch Deprotonierung mit n-Butyllithium z. T. unter Zusatz von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) gewinnen.



19—Li

K. Buckl [79] aus unserem Arbeitskreis stellte freundlicherweise die Propene sowie Vorschriften zur Darstellung und Handhabung der Anionen zur Verfügung.

Als Aminierungsmittel kamen die methyl-substituierten 14a, f, i, j, und k und im Fall von 19-Li (R=C_6H_5) auch das Ethylderivat 14b zur Anwendung. Die tiefgefärbten Tetrahydrofuran-Lösungen von 19-Li wurden bei -10 °C zu einer Suspension oder Lösung des Aminierungsmittels getropft, wobei die Farbe des Anions sofort verschwand, und die Austrittsgruppe von 14 als Lithiumsalz ausfiel.



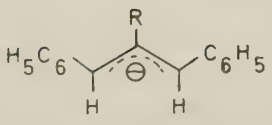
19—NMe_2

19-NMe_2 und 19-NEt_2 sind schwach-gelbe Öle, die durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren, Massenspektren und die Verbrennungsanalysen ihrer Pikrate charakterisiert wurden. Sie sind, jedenfalls bei Raumtemperatur, gegen verdünnte Säuren und Laugen stabil, was die Abtrennung von nichtbasischen Nebenprodukten (hauptsächlich Propen) sehr

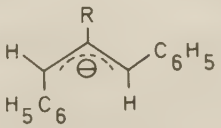
erleichterte. Sie lassen sich im Hochvakuum destillieren und sind bei Raumtemperatur im verschlossenen Gefäß nahezu unbegrenzt haltbar. Es gelang jedoch in keinem Fall, ein kristallines Amin zu erhalten.

Die Ausbeuten lagen zwischen 22 und 44 % (Durchschnitt 35 %), ohne daß sich eine deutliche Tendenz in der Reihe der Anionen bzw. der Aminierungsmittel erkennen ließ. Einzig nachweisbares Nebenprodukt war eine beträchtliche Menge des jeweiligen Propens. Man sollte nach dem in B 1.3.3. aufgestellten Konzept eigentlich erwarten, daß die Ausbeuten höher liegen, da 19-Li sehr gut stabilisierte Anionen sind. Dies geht z. B. daraus hervor, daß sie in Lösung fast ganz ohne Wechselwirkung mit dem Kation auskommen [79]. Sie sollten deshalb auch relativ wenig basisch sein und die Aminierung gegenüber der Deprotonierung des Aminierungsmittels bevorzugen. Es könnte jedoch sein, daß die voluminösen Substituenten in 19-Li einen elektrophilen Angriff erschweren, was bei der Protonierung keine so große Rolle spielt.
Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Ergebnisse, die bei den Allylaminen 19-NMe_2 und 19-NEt_2 erzielt wurden.

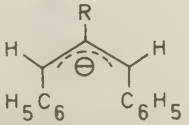
Nun zur Stereochemie der hier beschriebenen Allylamine: die Allylanionen 19-Li sind nicht starr, sondern können sich um die zwei allylischen CC-Bindungen drehen. Dabei entstehen drei mögliche Konformationen:



exo, exo

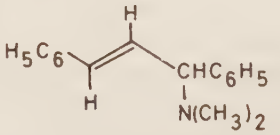
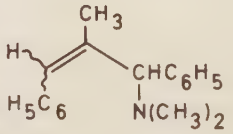
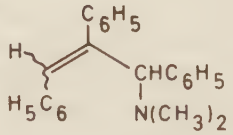
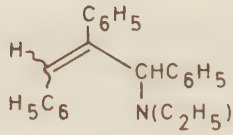
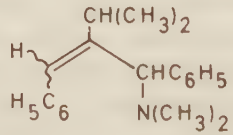
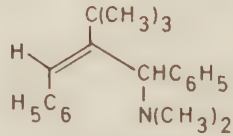


endo, exo



endo, endo

Tab. 3: Allylamine $\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$ und $\underline{\underline{19}}$-$NEt_2$

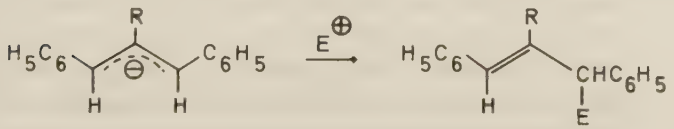
Verbindung		Ausbeute [%]
	H-$\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$	35
	Me-$\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$	31 – 44
	Ph-$\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$	31 – 44
	Ph-$\underline{\underline{19}}$-$NEt_2$	39
	i-Pr-$\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$	22 – 36
	t-Bu-$\underline{\underline{19}}$-$NMe_2$	22 – 31

Wie K. Buckl [79] fand, hängt die bevorzugte Konformation im wesentlichen von der Größe des Restes R ab. In Tabelle 4 sind diese Konformationen wiedergegeben.

Tab. 4: Bevorzugte Konformationen der Allylanionen

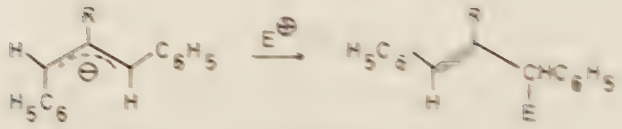
R	Konformation
H	exo,exo
CH_3	endo,exo
C_6H_5	endo,exo und endo,endo
i-C_3H_7	endo,exo und endo,endo
t-C_4H_9	endo,endo

Diese Verhältnisse spiegeln sich auch in der Art der Produkte bei der Umsetzung von 19-Li mit Elektrophilen wider. Während aus exo,exo-Anionen trans- und aus endo, endo-Anionen cis-Propene entstehen müssen (cis bzw. trans wurden der Übersichtlichkeit wegen willkürlich gewählt und der hier verwirrenden E/Z-Nomenklatur vorgezogen), lieferte das endo,exo-Isomere cis- und trans-Produkte.

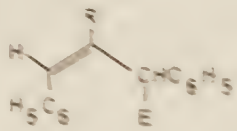


exo, exo trans

endo, endo c, s



endo, exo trans



c, s

Auch die Aminierung konnte diesen Befund bestätigen. Bei den Aminen, die aus Anionen mit endo, exo-Konformation entstanden (das sind Me-[3]-NMe_2, Ph-[3]-NMe_2, Ph-[4]-NEt_2 und t-Bu-[4]-NMe_2) weist das ^{1}H-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die Dimethylamino- bzw. Diethylaminogruppen, die vinylischen und die allylischen H-Atome und für die Reste R auf, eben die Signale von cis- und trans-Isomeren. Dagegen sind von t-[4]-NMe_2 und t-Bu-[4]-NMe_2, bei denen das exo, exo- bzw. endo, endo-Isomere überwiegt, die entsprechenden Signale nur einfach vorhanden.

Selbstverständlich sind Allylamine u. a. auch durch nukleophile Aminierung aus einem Allylchlorid und Dimethylamin in guten Ausbeuten zugänglich [80]; hierzu muß jedoch zuerst das Kohlenstoffgerüst eine funktionelle Gruppe erhalten, während die elektrophile Aminierung in einer Stufe vom Kohlenwasserstoff ausgehen kann.

3.5. Acetylide

Wenn es gelingt, Metallacetylide (22-M) elektrophil zu aminieren, entstehen Inamine (22-NR_2).

$$\underset{\underline{\underline{22}}\text{-M}}{R-C\equiv C-M} + X-NR'_2 \longrightarrow \underset{\underline{\underline{22}}\text{-}NR_2}{R-C\equiv C-NR'_2} + M^{\oplus}X^{\ominus}$$

Die Inamine sind eine relativ neue Verbindungsklasse, haben aber in den letzten Jahren einige praktische Bedeutung gewonnen, z. B. als wasserbindende Reagentien bei der Peptidsynthese [81]. Erst 1960 wurde von Wolf und Kowitz [82] die erste gezielte Inaminsynthese durchgeführt, interessanterweise mit Hilfe der elektrophilen Aminierung.

$$H_5C_6-C\equiv C-MgBr + Cl-N(C_2H_5)_2 \longrightarrow H_5C_6-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$$

Allerdings betrug die Ausbeute hierbei nur 1.7 %.
In der Zwischenzeit ist eine ganze Reihe von Synthesen entwickelt worden, die alle gute Ausbeuten liefern.

H.G. Viehe berichtete über die Umpolung der obigen Reaktion, d.h. die nukleophile Aminierung von Chloralkinen mit Lithiumamiden [83].

$$R-C\equiv C-Cl + LiNR'_2 \longrightarrow R-C\equiv C-NR'_2 + LiCl$$

$$\underline{\underline{22}}-NR_2$$

Statt den Lithiumamiden kann man auch ein tertiäres Amin verwenden; es entsteht dann als zweites Produkt ein Alkylchlorid, das von überschüssigem tertiären Amin abgefangen wird [83].

Bei den letzten beiden Synthesen muß man in ungünstigen Fällen die ohnehin nicht sehr stabilen Chloralkine durch die reaktiveren, aber explosiven Fluoralkine ersetzen.

Bei zwei weiteren Methoden zur Darstellung von Inaminen ist die Aminofunktion in der Vorstufe bereits vorhanden, dagegen muß die Alkingruppierung erst gebildet werden. Ebenfalls H.G. Viehe beschrieb die Abspaltung von HCl aus Amidchloriden mit Hilfe von Lithiumamiden [84].

$$R-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=\overset{\oplus}{N}R'_2\ \overset{\ominus}{Cl} + LiNR''_2 \longrightarrow R-C\equiv C-NR'_2$$

$$\underline{\underline{22}}-NR_2$$

In einer anderen Synthese werden Dichlorenamine mit n-Butyllithium umgesetzt [85].

$$R-CCl=CCl-NR'_2 + n\text{-}BuLi \longrightarrow R-C\equiv C-NR'_2$$

Die meisten dieser Reaktionen haben den Nachteil, daß sie relativ instabile und aufwendig herzustellende Vorstufen benötigen.
Die folgende Methode dagegen zeichnet sich durch die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen aus [86]. So liefert die Umsetzung von 1-Alkinen mit sekundären Aminen und Luftsauerstoff unter Katalyse von Kupfer-II-acetat etwa 40 % Inamin neben viel Oxidationsprodukt (Diin). Die Gemische wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob die elektrophile Aminierung bei der Inaminsynthese nicht bessere Ergebnisse bringen könnte als die von Wolf und Kowitz [82] beschriebenen.

Die Umsetzung des Lithiumsalzes von Phenylacetylen (Ph-22-Li) (hergestellt durch Deprotonierung von Phenylacetylen mit n-Butyllithium) mit 14e ergab nur polymere Produkte, die auch Wolf und Kowitz [82] beobachteten.

$$\underset{\text{Ph-22-Li}}{H_5C_6-C\equiv C-Li} + \underset{\text{14e}}{H_3C-SO_3-N(CH_3)_2} \longrightarrow ?$$

Auch die entsprechende Magnesiumbromidverbindung Ph-22-MgBr, hergestellt aus Ethylmagnesiumbromid und

Phenylacetylen, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Nach der üblichen Reaktionszeit (höchstens eine Stunde) war praktisch keine Umsetzung eingetreten. Nach etwa 14 Stunden war das Aminierungsmittel verbraucht, jedoch wurde fast ausschließlich Phenylacetylen isoliert. Im Massenspektrum war eine Spur Inamin Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{2}$-$NMe_2$ nachzuweisen.

$$H_5C_6-C\equiv C-H \xrightarrow{C_2H_5MgBr} H_5C_6-C\equiv C-MgBr \xrightarrow{14\,e} \longrightarrow H_5C_6-C\equiv C-H + H_5C_6-C\equiv C-N(CH_3)_2 \text{ sehr wenig}$$

$$Ph-\underline{\underline{2}}\underline{2}-MgBr \qquad\qquad Ph-\underline{\underline{2}}\underline{2}-NMe_2$$

Dies entspricht ziemlich genau dem Resultat von Wolf und Kowitz [82]. Eine Erklärung hierfür ist, daß Alkinyl-Grignard-Verbindungen relativ reaktionsträge gegenüber Elektrophilen sind [81]. Sie wurden - im Gegensatz zu den Alkinyl-lithium-derivaten - auch fast ausschließlich mit starken Elektrophilen wie Tosylaten oder Dimethylsulfat umgesetzt [87]. So zeigte Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{2}$-MgBr in einem Vergleichsexperiment auch nach einstündigem Rückflußkochen mit Benzylchlorid keine Reaktion.

Einen Fortschritt brachte erst der Zusatz von Kupfer-I-iodid zu Phenylethinyl-lithium (Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{2}$-Li). Dadurch konnte nach der Aminierung neben viel Phenylacetylen und 16 % 1,4-Diphenylbutadiin ($\underline{\underline{3}}\underline{2}$) auch 10 % Inamin (Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{2}$-$NMe_2$) isoliert werden. $\underline{\underline{3}}\underline{2}$ war offensichtlich

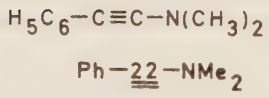
durch Oxidation der Kupferverbindung Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{2}}$-Cu (deren mögliche Konstitution weiter unten genauer betrachtet wird) entstanden. Als Oxidationsmittel kommt dabei das Aminierungsreagens $\underline{\underline{14}}\underline{\underline{e}}$ in Frage. Da bei anderen Aminierungen, bei denen im Gegensatz zu dieser Umsetzung Kupferiodid nicht zugegen war, keine Oxidationsreaktionen beobachtet wurden, ist es naheliegend, daß auch das Iodid von Bedeutung ist. Folgender Mechanismus scheint plausibel: das Iodid wird vom Aminierungsmittel ($\underline{\underline{14}}\underline{\underline{e}}$) zu elementarem Iod oxidiert. Dieses oxidiert zwei Acetylide (Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{2}}$-Cu) zum Dimeren $\underline{\underline{3}}\underline{\underline{2}}$.

$$2\ J^{\ominus} \xrightarrow{\underline{\underline{14}}\underline{\underline{e}}} J_2$$

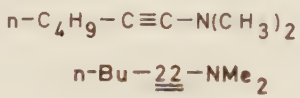
$$J_2 + 2\ \text{Ph}-\underline{\underline{2}}\underline{\underline{2}}-\text{Cu} \xrightarrow{-2\ J^{\ominus}} H_5C_6-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$$

Beide Reaktionsschritte konnten einzeln nachvollzogen werden: $\underline{\underline{14}}\underline{\underline{e}}$ oxidierte Iodid rasch zu Iod (s. Abschnitt B 1.3.2.) und nach der Umsetzung von elementarem Iod mit Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{2}}$-Cu wurde das Diin $\underline{\underline{3}}\underline{\underline{2}}$ in 76 proz. Ausbeute isoliert. Ein weiterer Beleg für diesen Prozeß ist die Tatsache, daß nach Verwendung von Kupfer-I-chlorid statt -iodid die Bildung von $\underline{\underline{3}}\underline{\underline{2}}$ aufhörte. (Es muß hier jedoch erwähnt werden, daß im Marburger Arbeitskreis von G. Boche die Rolle des Iodids bei der Entstehung von $\underline{\underline{3}}\underline{\underline{2}}$ nicht bestätigt wurde.) In unseren Versuchen stieg die Ausbeute an Inamin (Ph-$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{2}}$-$NMe_2$) nach dem Einsatz von Kupfer-I-chlorid auf 28 % (isolierte

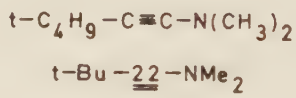
Substanz). In analoger Weise wurden auch Hexin-1 und 3,3-Dimethyl-butin-1 in 36 bzw. 28 % zu den Inaminen n-Bu-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$ und t-Bu-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$ umgesetzt.



Ph-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$

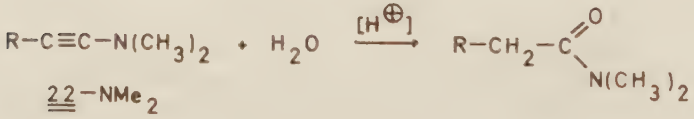


n-Bu-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$



t-Bu-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$

Die Inamine $\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$ sind widerlich riechende farblose Öle, die sich selbst unter Luftausschluß schnell braun färben und mit Wasser rasch zu dem jeweiligen Säureamid reagieren.

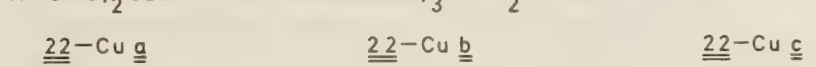


$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$

Neben dem Vergleich der ^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektren von $\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$ mit den Literaturspektren diente auch diese Umsetzung zur Charakterisierung der Inamine.

Hier sei noch erwähnt, daß die Versuche, Acetylen sowie Ethoxy-acetylen zu aminieren, nur zu harzigen Produkten führten.

Welche Struktur das Metallorganyl 22-Cu besitzt, ist nicht ganz sicher. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Verhältnis von Ethinyllithium 22-Li zu Kupferchlorid von 2 : 1 bis 3 : 1 erreicht, was für ein Cuprat der Struktur 22-Cu a oder 22-Cu b spricht.



22-Cu a

22-Cu b

22-Cu c

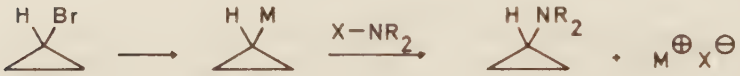
Für Alkyl-, Vinyl- und andere Reste sind Komplexe vom Typ a (R_2CuLi) anhand vieler Beispiele bekannt [88]. Die Alkinylcuprate sind weniger gut untersucht, doch konnten in einigen Fällen Komplexe des Typs b (R_3CuLi_2) nachgewiesen werden, allerdings in flüssigem Ammoniak [89,90].

Ein Kupferacetylid der Zusammensetzung 22-Cu c kann wohl ausgeschlossen werden, da Verbindungen dieses Typs wenig reaktiv und schwer löslich sind [88]. In der Tat ergaben 1:1-Mischungen aus 22-Li und Kupferchlorid keine klaren Lösungen, anders als die hier erfolgreichen 2:1- und 3:1-Gemische.
Die Verwendung von katalytischen Mengen Kupferchlorid (5 %) führte nur zu wenigen Prozenten Inamin. Dies gibt jedoch keinen Aufschluß darüber, ob dem Kupferorganyl 22-Cu die Struktur a oder b zukommt.

3.6. Cyclopropyl-Verbindungen

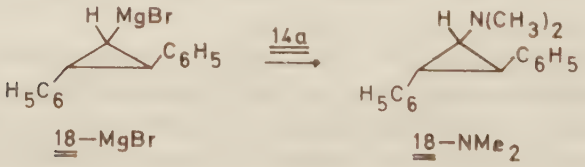
Die gebräuchlichste Synthese für Cyclopropylamine ist der Abbau eines geeigneten Cyclopropancarbonsäure-

derivats, der über mehrere Stufen verläuft [91]. Einfacher wäre der Austausch einer funktionellen Gruppe, möglichst einer solchen, die sich gleich beim Aufbau des Dreiringgerüstes mit einführen läßt (z. B. Br), gegen die Aminogruppe. Da nukleophile Substitutionen am Dreiring praktisch nicht möglich sind, könnte die elektrophile Aminierung von Cyclopropylmetall-Verbindungen einen brauchbaren Beitrag zur Synthese von Cyclopropylaminen liefern, die nicht zuletzt wegen ihrer Wirkung als Antidepressiva



in jüngerer Zeit Interesse fanden [92].

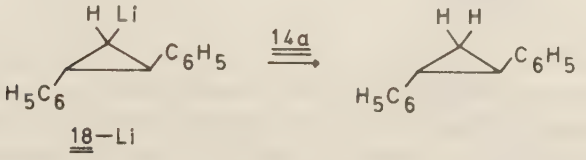
Durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen 18-MgBr und 33-MgBr mit den Aminierungsmitteln 14a bzw. 14e konnten tatsächlich die neuen Dimethylaminocyclopropane 18-NMe_2 und 33-NMe_2 in 47 proz. bzw. 30 proz. Ausbeute hergestellt werden.



18–MgBr 18–NMe_2

33–MgBr 33–NMe_2

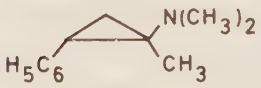
18-NMe_2 ist ein farbloser Festkörper, 33-NMe_2 ein Öl. Beide sind gegen verdünnte Säuren und Laugen stabil. Sie wurden durch die ^{1}H-NMR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. Der Versuch, statt 18-MgBr und 33-MgBr die entsprechenden Lithium-Verbindungen 18-Li und 33-Li einzusetzen, führte nur zu den Kohlenwasserstoffen (s. Abschnitt 1.3.3.).



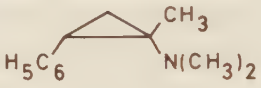
18—Li

Die Aminierung von 33-MgBr gewährte einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der elektrophilen Aminierung. Walborsky [93] fand, daß Cyclopropylanionen, genauer: Cyclopropyllithium- und Cyclopropyl-Grignard-Verbindungen im Gegensatz z. B. zu acyclischen Metallalkylen konfigurationsstabil sind. Wenn also ein geeignet substituiertes Cyclopropylmagnesiumbromid einer Reaktion unterworfen wird, die einem ionischen Mechanismus gehorcht, haben die Substituenten im Produkt die gleiche Konfiguration wie in der Ausgangsverbindung.
Dagegen sollte bei Elektronentransfer-Reaktionen, bei denen intermediär mit Cyclopropylradikalen zu rechnen ist, Isomerisierung zu beobachten sein.
Auf die elektrophile Aminierung angewendet, bedeutet das: wenn diese nach einem S_N-Mechanismus verläuft, müssen die Phenyl- und die Methylgruppe in 33-NMe_2 die gleiche, nämlich die cis-Konfiguration zueinander

haben; falls Radikale beteiligt sind, sollte sich dagegen auch das Isomere $\underline{\underline{34}}$-$NMe_2$, in dem die beiden Gruppen trans zueinander stehen, bilden, wie durch entsprechende Experimente an diesem Isomerenpaar

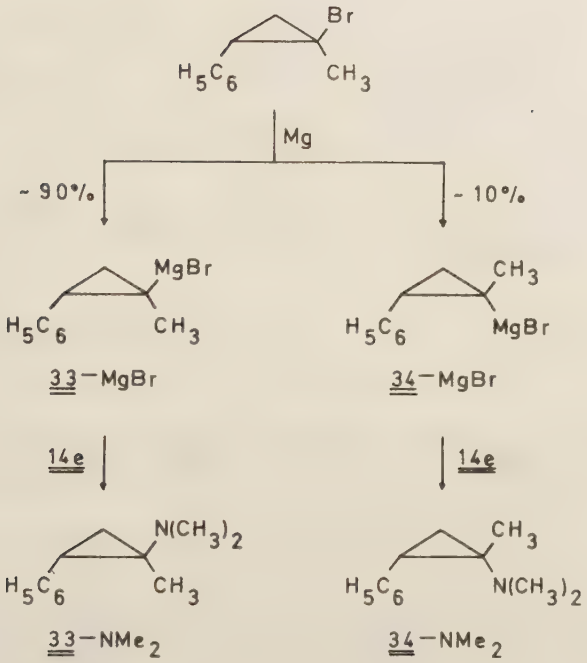


$\underline{\underline{33}}$-$NMe_2$



$\underline{\underline{34}}$-$NMe_2$

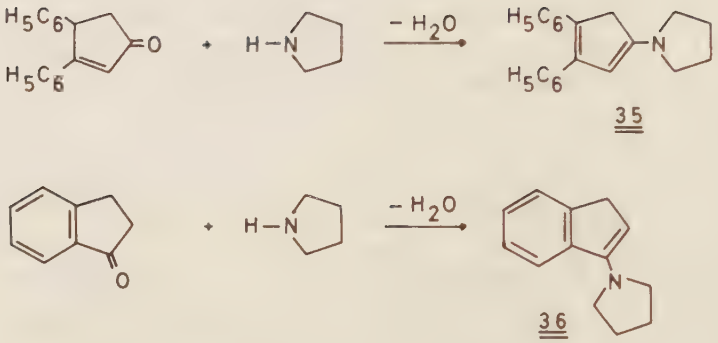
gezeigt wurde [94]. Auf Redoxreaktionen der Aminierungsmittel $\underline{\underline{14}}$ habe ich in den Abschnitten B 1.3. und B 3.5. hingewiesen. Darüber hinaus sind auch Radikalreaktionen von Hydroxylaminen vielfach bekannt (z. B. Lit. [41,45,63,64]). Die hier untersuchten Aminierungen verlaufen jedoch wohl nach einem ionischen Mechanismus, da die Umsetzung von $\underline{\underline{33}}$-MgBr in mehr als 90 proz. Ausbeute zu $\underline{\underline{33}}$-$NMe_2$ führte. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums: in Systemen vom Typ $\underline{\underline{33}}$ erfährt das Signal der cis-Methylgruppe durch den Anisotropieeffekt der benachbarten Phenylgruppe eine Hochfeldverschiebung von 0.5 bis 1 ppm im Vergleich zu dem einer trans-Methylgruppe wie in $\underline{\underline{34}}$ [94]. Nach der Aminierung von $\underline{\underline{33}}$-MgBr wurden zwei CH_3-Signale bei δ = 0.67 und 1.42 im Verhältnis > 9:1 gefunden. Das erste Signal wurde 33-NMe_2 zugeordnet, das zweite gehört möglicherweise zu $\underline{\underline{34}}$-$NMe_2$, dessen Entstehung man sich folgendermaßen vorstellen kann: Walborsky [93b] beschreibt, daß Cyclopropylmagnesiumbromide zwar konfigurationsstabil sind, bei deren Herstellung aus Cyclopropylbromid und Magnesium aber etwas Isomerisierung erfolgen kann, so daß $\underline{\underline{33}}$-MgBr wahrscheinlich schon einen geringen Anteil an $\underline{\underline{34}}$-MgBr enthielt.



3.7. Cyclopentadienyl-Verbindungen

3.7.1. Vorversuche

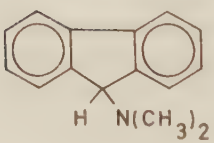
Cyclopentadienylamine waren bislang nur in wenigen Beispielen bekannt. Thompson und Huegi [95] stellten 1976 die relativ hoch substituierten Vertreter 35 und 36 durch Kondensation der jeweiligen "Cyclopentanone" mit Pyrrolidin her.



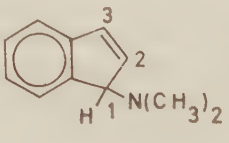
35

36

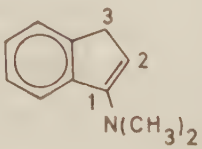
Wir versuchten, durch Aminierung von Cyclopentadienyl-anionen weitere, möglichst weniger substituierte Cyclopentadienylamine herzustellen.
Erste Versuche mit dem Grundkörper, Cyclopentadienyl-lithium (37-Li), lieferten jedoch kein klar identifizierbares Produkt. Es war nun die Frage, ob die Aminierung selbst nicht erfolgreich war, etwa aufgrund zu geringer Nukleophilie von 37-Li, oder ob das dabei entstandene Produkt 37-NMe_2 nicht faßbar ist.
9-Fluorenyl-lithium (38-Li) und 1-Indenyl-lithium (39-Li), die als substituierte Cyclopentadienyl-anionen betrachtet werden können, ließen sich ohne Schwierigkeiten zu 9-Dimethylamino-fluoren (38-NMe_2) bzw. den isomeren Dimethylamino-indenen 39a-NMe_2 und 39b-NMe_2 umsetzen. Die Ausbeuten betrugen 75 % (38-NMe_2)



38-NMe_2

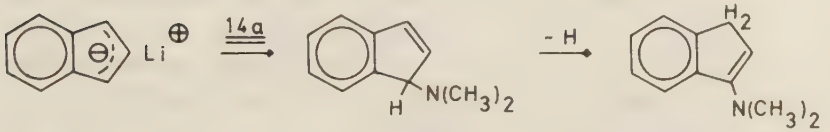


39a-NMe_2



39b-NMe_2

und 57 % ($\underline{\underline{39}}$-$NMe_2$). $\underline{\underline{38}}$-$NMe_2$ ist eine bekannte Verbindung. Sie wurde spektroskopisch und durch den Schmelzpunkt des Pikrats identifiziert. Die Bildung zweier isomerer Amine aus $\underline{\underline{39}}$-Li ist so zu verstehen, daß bei der Aminierung zuerst $\underline{\underline{39a}}$-$NMe_2$ entsteht, das sich dann durch H-Wanderung (von C^1 nach C^3) teilweise in $\underline{\underline{39b}}$-$NMe_2$ umlagert.



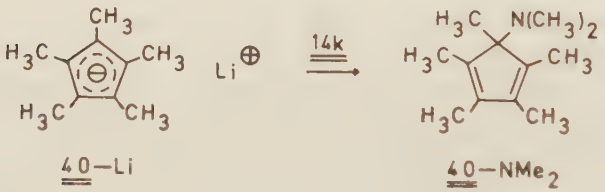
$\underline{\underline{39}}$-Li $\underline{\underline{39a}}$-$NMe_2$ $\underline{\underline{39b}}$-$NMe_2$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches lieferte Aussagen über Struktur und Mengenverhältnis. Es zeigt zwei scharfe Singuletts im Verhältnis 3 : 1 bei δ = 2.16 und 2.65. Das erste ist typisch für eine allyl- oder benzylständige Dimethylaminogruppe (vgl. diese Arbeit, Abschnitte C 3.2. und C 3.4.), das zweite ist in guter Übereinstimmung mit den von Sauer und Prahl gemessenen Werten für N,N-Dimethyl-enamine [96]. Charakteristisch sind weiterhin ein AB-System bei δ = 6.53, das nur von H^2 und H^3 in $\underline{\underline{39a}}$-$NMe_2$ herrühren kann, sowie ein Dublett bei 3.14 ppm und ein Triplett bei 5.32 ppm im Verhältnis 2 : 1, die H^2 und H^3 in $\underline{\underline{39b}}$-$NMe_2$ zugeordnet werden müssen. Das Methoiodid des Isomerengemisches von $\underline{\underline{39}}$-$NMe_2$ lieferte eine korrekte Verbrennungsanalyse.

Die erfolgreiche Aminierung von Fluorenyl- und Indenyllithium erlaubte noch keine endgültige Aussage über die

Aminierbarkeit des Cyclopentadienyl-Systems, da dieses in 38-Li und 39-Li durch die ankondensierten Benzolringe stark verändert ist. So können 38-Li und 39-Li auch als Benzylanionen angesehen werden, eine Gruppierung, die sich generell als günstig bei der elektrophilen Aminierung erwies.

Ein Derivat des Cyclopentadienids, dessen Substituenten nach der Aminierung aus sterischen Gründen unerwünschte Folgereaktionen (H-Wanderung, Polymerisation) verhindern, gleichzeitig jedoch nur einen geringen elektronischen Einfluß ausüben, ist Pentamethyl-cyclopentadienyllithium (40-Li). Es konnte in 40 proz. Ausbeute zu 40-NMe_2 umgesetzt werden.



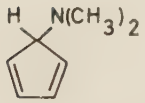
40—Li 40—NMe_2

Das Fünfringamin 40-NMe_2 ist ein farbloses Öl. Es ist gegen Luft, verdünnte Säuren und Laugen stabil und kann bei Raumtemperatur unbegrenzt aufbewahrt werden.

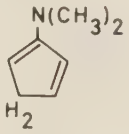
3.7.2. Darstellung und Strukturaufklärung von Dimethylamino-cyclopentadien (37-NMe_2)

Nach der glatten Umsetzung von 40-Li war es ziemlich sicher, daß die anfänglichen Versuche, den Grundkörper Cyclopentadienyl-lithium (37-Li) zu aminieren, nicht deswegen mißlangen, weil 37-Li diese Reaktion nicht ein-

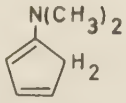
geht, sondern weil das Produkt sich beim Aufarbeiten zersetzt hatte.
In der Tat gelang es, nach der Umsetzung von $\underline{\underline{37}}$-Li mit den N,N-Dimethyl-Aminierungsmitteln $\underline{\underline{14e}}$ oder $\underline{\underline{14k}}$ durch Aufarbeiten bei höchstens -20 °C, sowie unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, 43 % eines schwachgelben Öles zu isolieren, dessen ^{1}H-NMR- und Massenspektren mit einem Dimethylamino-cyclopentadien $\underline{\underline{37}}$-$NMe_2$ in Einklang stehen. Welche genaue Struktur (I, II oder III) $\underline{\underline{37}}$-$NMe_2$ besaß, war jedoch von vornherein nicht eindeutig klar.



I



II



III

$\underline{\underline{37}}$-$NMe_2$

Aminiertes Cyclopentadien stellt eine äußerst empfindliche Spezies dar, die sich bei Kontakt mit Wasser sowie Luft oder auch beim Aufwärmen auf Raumtemperatur sofort zu undefinierbaren Produkten zersetzt. Diese hohe Reaktivität läßt bereits auf eine der zwei Enaminstrukturen schließen (II oder III). Das ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung. So sind im Olefinbereich drei Multipletts zu erkennen, von denen jedes ein Sechstel der Intensität des Signals der beiden Methylgruppen besitzt. Dies ist mit der symmetrischen Struktur I unvereinbar, die nur zwei Olefinsignale aufweisen sollte. Der Verdacht, daß ein Gemisch von zwei oder drei Isomeren vorlag, konnte dadurch abgeschwächt werden, daß bei etwa zwanzig Versuchen mit verschiedenen Reaktionsbedingungen die Olefingruppierung im NMR-Spektrum jedesmal dieselbe war.

Weitere Hinweise auf eine Enaminstruktur (II oder III) sind die Lage des stark hochfeldverschobenen Olefinsignals bei δ = 4.95, das für die α -H-Atome von Enaminen typisch ist, sowie die Lage des Dimethylaminosignals (2.83 ppm), das gegenüber Alkyl- oder Allylaminen um mehr als 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben ist.

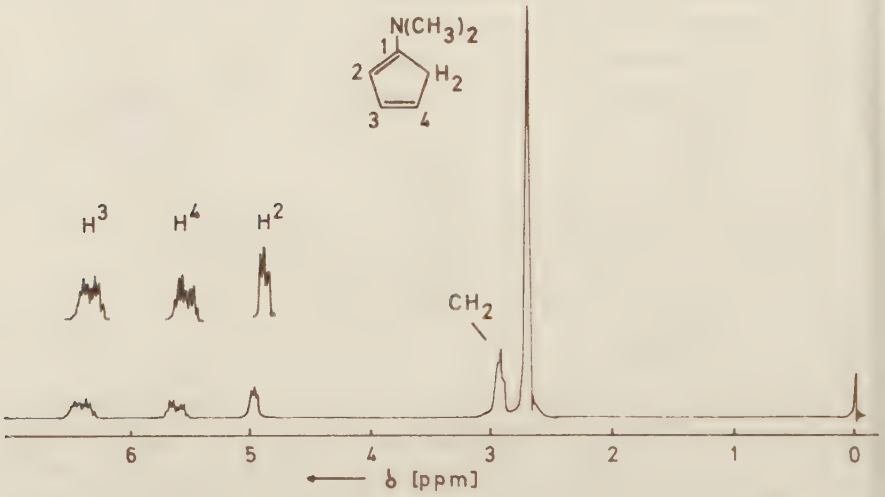


Abb.1: ^{1}H-NMR-Spektrum von 1-Dimethylamino-cyclopentadien-1,3 (37-NMe_2)

Diese Werte sind in Einklang mit den von Sauer und Prahl für Enamine gemessenen [97]. Die Entscheidung zwischen Struktur II und III brachte erst die Analyse des ^{1}H-NMR-Spektrums mit Hilfe des automatischen Computer-Programmes DAVINS [98]. Dieses ordnet $\underline{\underline{3}}\underline{7}$-$NMe_2$ eindeutig die Konstitution III zu (s. Abschnitt C 3.7.5.)
Das berechnete Spektrum stimmt gut mit dem experimentellen überein (s. Abb. 2).

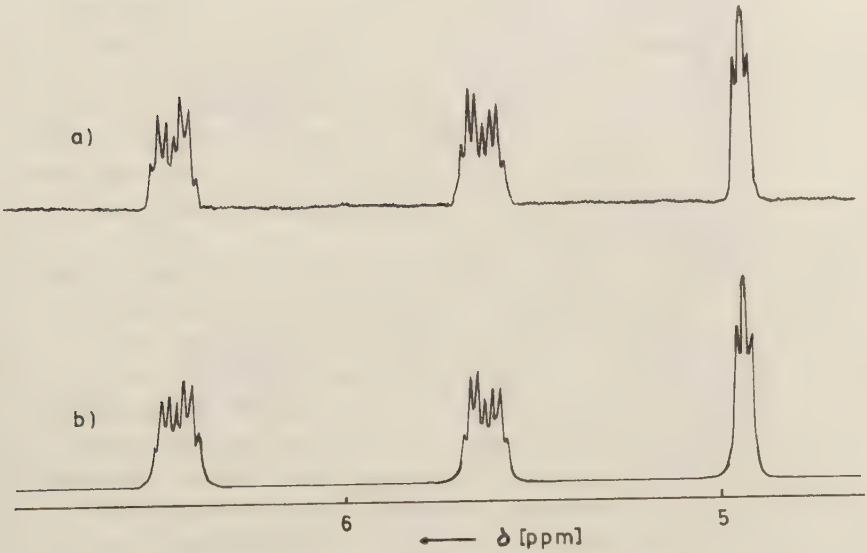
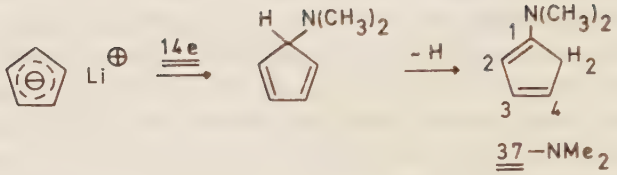


Abb. 2: Olefinteil des ^{1}H-NMR-Spektrums von 1-Dimethylaminocyclopentadien-1,3 ($\underline{\underline{3}}\underline{7}$-$NMe_2$); a) experimentelles Spektrum, b) berechnetes Spektrum

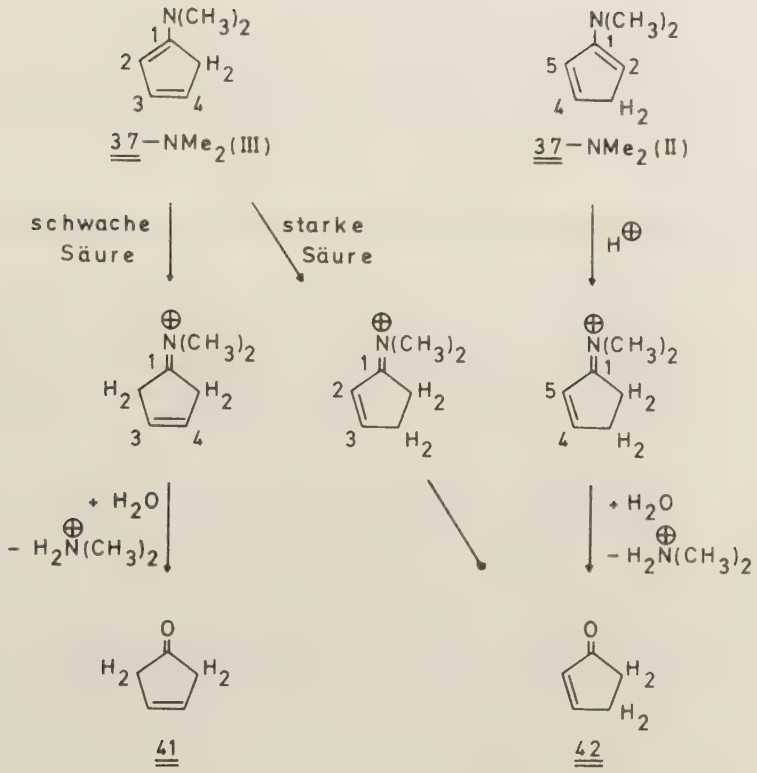
$\underline{\underline{3}}\underline{7}$-$NMe_2$ ist durch H-Wanderung aus dem primären Aminierungsprodukt (Struktur I) entstanden.



37-NMe_2

Einen chemischen Strukturbeweis sollte die Hydrolyse von 37-NMe_2 liefern. Mehrere Autoren [99] fanden, daß Dienamine wie 37-NMe_2 bei der Hydrolyse mit schwachen Säuren an C^2 protoniert werden, von starken Säuren dagegen an Stickstoff, worauf eine H-Wanderung nach C^4 erfolgt. Demnach sollte aus 37-NMe_2 in schwach saurer, wäßriger Lösung Cyclopent-3-en-1-on (41) entstehen, mit starker Mineralsäure das thermodynamisch stabilere Cyclopent-2-en-1-on (42).
Das Enamin-Isomer mit der Struktur II kann jedoch nur an einer Position (C^2) protoniert werden, so daß bei der Umsetzung mit Säure immer 42 herauskommen muß.
Es sollte also möglich sein, durch Hydrolyse von 37-NMe_2 im mäßig sauren Milieu zu entscheiden, welche Konstitution ihm zukommt. Die Isomerisierung des Ketons 41 in das stabilere 42 ist unter diesen Bedingungen vergleichsweise langsam [100] und wird erst bei pH=0 sehr rasch, wie an einer authentischen Probe von 41 nachgewiesen wurde.

Wir behandelten daher 37-NMe_2 unter Luftausschluß 15 min mit einer Phosphatpufferlösung (pH=2.0) und konnten aus der Reaktionsmischung in 65 proz. Ausbeute das Keton 41 isolieren. ^{1}H-NMR- und IR-Spektren stimmten mit den Literaturdaten [100,101] überein. Im IR-Spektrum war allerdings neben der Carbonylbande des nicht konjugierten Ketons 41 bei 1755 cm^{-1} auch eine wesentlich



schwächere bei 1710 cm^{-1} zu sehen, die dem konjugierten Isomeren 42 zugeordnet werden kann [102]. Das Intensitätsverhältnis betrug etwa 20 : 1. Ob 42 durch Isomerisierung aus 41, die ja auch bei pH 2 langsam abläuft, oder durch Hydrolyse aus einem geringen Anteil der Struktur II

in 37-NMe_2 oder entgegen der oben geschilderten Protonierungsmechanismen direkt aus III, ist nicht zu entscheiden. Die weitaus überwiegende Bildung von 41 aus 37-NMe_2 sowie die ^{1}H-NMR-Daten stellen jedoch sicher, daß Dimethylamino-cyclopentadien zumindest zum allergrößten Teil (> 95 Prozent) in der Dienamin-Struktur vorliegt.

3.7.3. Deprotonierung von Dimethylamino-cyclopentadien (37-NMe_2)

Bei der Umsetzung von 37-NMe_2 mit n-Butyllithium in Pentan fiel sofort ein farbloser kristalliner Festkörper aus. Diese Verbindung zersetzt sich an der Luft oder bei Berührung mit Wasser momentan unter Rauchen und Schwarzfärbung, bei Temperaturerhöhung unter Luftausschluß erst oberhalb 160 °C. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (aufgenommen in deuteriertem Dimethylsulfoxid) zeigt neben dem Signal der beiden Methylgruppen bei δ = 2.40 und δ = 4.90 ein zentriertes Multiplett; die beiden Signale haben ein Intensitätsverhältnis von 6 : 4 (s. Abb. 3). Dieses Spektrum paßt auf das erwartete Reaktionsprodukt Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (43). Die vier Ringprotonen bilden ein AA'BB'-System,

37-NMe_2 43

dessen Zentrum gegenüber dem Signal des unsubstituierten Cyclopentadienyl-lithiums aufgrund des +M-Effekts der Dimethylaminogruppe um 0.50 ppm hochfeldverschoben ist [103].

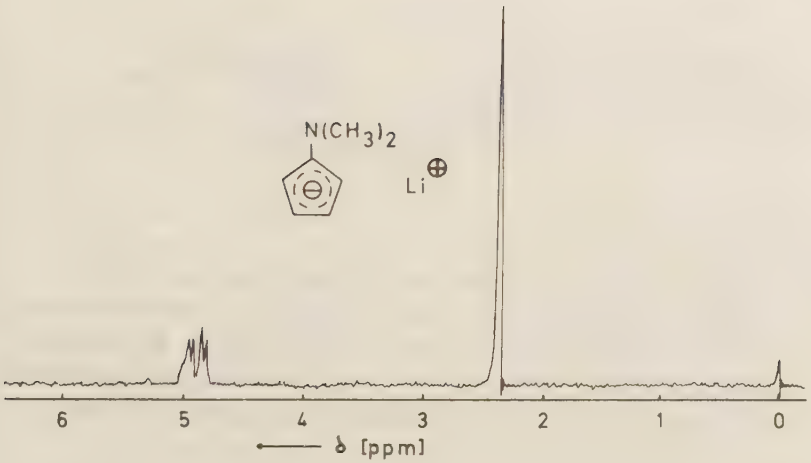
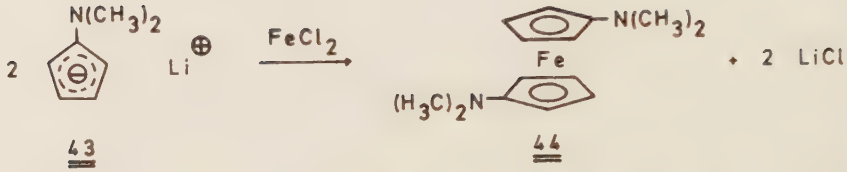


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von N,N-Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (43) in [D_6]DMSO

Als lithiumorganische Verbindung ist 43 sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Dagegen ist, wie für ein aromatisches System erwartet, seine thermische Stabilität ungleich höher als die des Dienamins 37-NMe_2. Die Lithiumverbindung 43 ist unseres Wissens das bislang erste aminosubstituierte Cyclopentadienyl-anion und kann als das Fünfring-Analoge des N,N-Dimethylanilins angesehen werden.

Versuche, 43 mit Methyliodid zu methylieren, schlugen fehl. Die Umsetzung von 43 mit wasserfreiem Eisen-II-chlorid führte jedoch in 55 proz. Ausbeute zu dem Ferrocenderivat 44.



43 44

44 bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 63 - 65 °C, die sich an der Luft langsam, in Tetrachlormethan (wahrscheinlich durch Spuren von freiem Chlor) schnell braun färben. 44 wurde durch das ^{1}H-NMR- und das Massenspektrum sowie durch Elementaranalyse identifiziert.

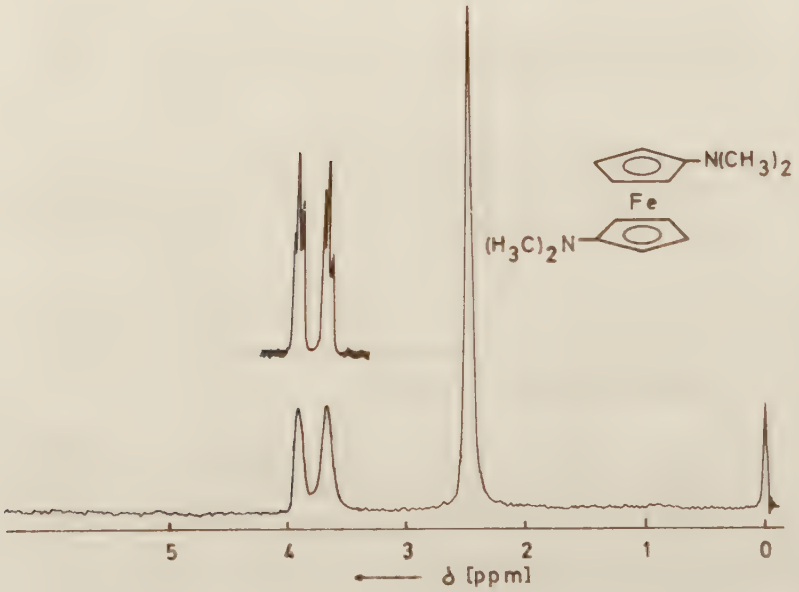
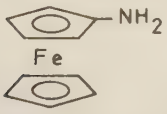


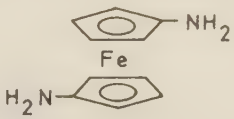
Abb. 4: ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,1'Bis-(dimethylamino)-ferrocen (44) in $CDCl_3$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben dem Dimethylaminosignal bei δ = 2.55 ein symmetrisches Multiplett bei 3.95 ppm mit AA'BB'-Muster, das von den Ringprotonen herrührt (s. Abb. 4). Diese sind gegenüber dem unsubstituierten Ferrocen um 0.25 ppm zu höherem Feld verschoben [104], bedingt durch die beiden Donorgruppen.

Im Massenspektrum besitzt der Molekülpeak m/e = 272 die höchste Intensität, ein Hinweis darauf, daß auch 44, wie Ferrocen selbst, eine sehr stabile Verbindung ist. Eine Röntgenstrukturanalyse wird zur Zeit im Arbeitskreis von G. Boche in Marburg angefertigt.
44 ist unseres Wissens das erste 1,1'-Bis-amino-substituierte Ferrocen. Monoaminoferrocen (45) wurde 1955 zum erstenmal durch Säureabbau in geringer Ausbeute hergestellt [105], für die Gewinnung von 1,1'-Bis-amino



45



46

ferrocen (46) gibt es höchstens Hinweise [106].

3.8. Cyclononatetraenyl-verbindungen

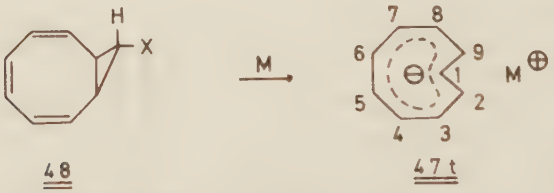
Ebenso wie Cyclopentadienyl-lithium (37-Li) sollte auch das nächst größere aromatische Anion, das Cyclononatetraenyl-anion (47), in ein Amin zu überführen sein, allerdings mit folgenden Unterschieden: H-Wanderungen an ungesättigten Neunringen benötigen eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie als an entspre-

chenden Fünfringsystemen [107], so daß eine Allylamin-Enamin-Umlagerung wie bei 37-NMe_2 nicht zu erwarten war. Isolierung und Identifizierung des Aminierungsproduktes sollten deshalb einfacher sein.
Ein zweiter Unterschied liegt darin begründet, daß 47 in zwei isomeren Formen vorliegen kann, als cis,cis,cis,cis- und als cis,cis,cis,trans-Cyclononetetraenyl-Anion (47c bzw. 47t).

47c

47t

47t entsteht durch Umsetzung des Bicyclus 48 mit Alkalimetallen [108]. Thermisch lagert es sich äußerst langsam,

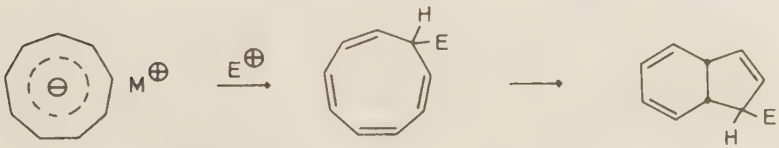


48 47t

X = Cl, Br, OCH_3 M= Li, Na, K

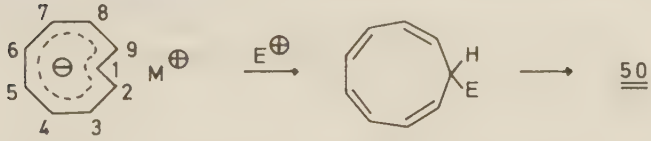
durch Katalyse mittels Säurespuren, Sauerstoff oder metallischen Kaliums jedoch schneller in das thermodynamisch stabilere all-cis-Isomere 47c um [109].

47c und 47t bilden mit Elektrophilen unterschiedliche Reaktionsprodukte. Aus 47c kann nur ein all-cis-Cyclononatetraen-Derivat 49 entstehen, das bei Raumtemperatur nur zum cis-Dihydroinden (50) isomerisieren kann [11o]. Beim trans-Isomeren 47t hingegen hängt die Art der Produkte von der Angriffsposition des Elektrophils am Ring



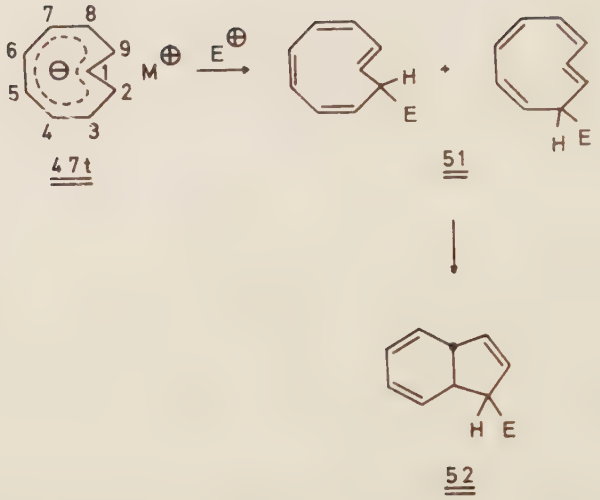
47c 49 50

ab. Reaktion an C^1 führt ebenfalls zum all-cis-Derivat 49 bzw. seinem Valenzisomeren 50.



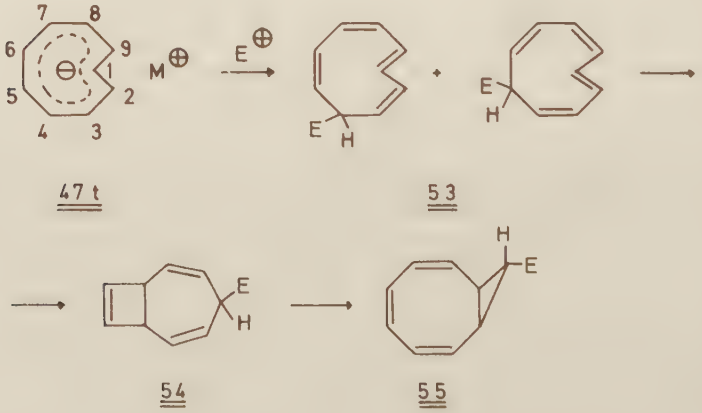
47 t 49 50

Angriff an den Positionen 2, 3, 8 oder 9 ergibt ein trans,cis,cis,cis-Cyclononatetraen 51, das sich schnell in das trans-Dihydroinden 52 umlagert.



47t 51 52

Schließlich resultiert die Addition eines Elektrophils an C^4, C^5, C^6 oder C^7 in einem cis,trans,cis,cis-Cyclononatetraen-Derivat 53, das über die Zwischenstufe 54 schon bei -50 °C schnell zu dem Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Derivat 55 isomerisiert.

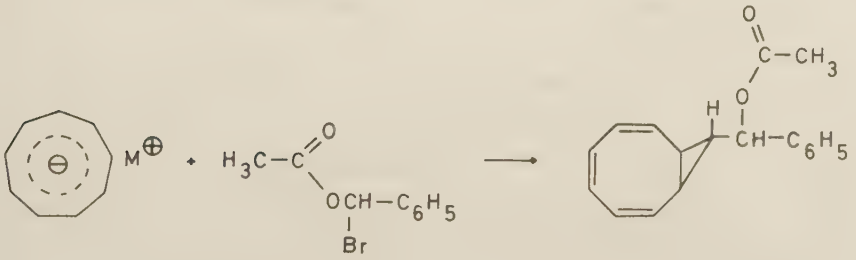


47t 53 54 55

Wenn das Elektrophil selektiv reagiert oder die Addition des Elektrophils reversibel ist (thermodynamische Kontrolle), wird der Angriff in Position 1 von 47t bevorzugt sein, da er zum stabilsten Produkt führt, so daß auch aus 47t reines 49 bzw. 50 erhalten werden kann.

Besonders wichtig ist, daß bei der Umsetzung des all-cis-Anions 47c niemals Produkte wie 52 oder 55 beobachtet wurden [108,109, 110]. Dies würde auch im Gegensatz zu allen anderen oben beschriebenen Prozessen einen nach den Regeln der Orbitalsymmetrie verbotenen Schritt bedeuten.
Diese Ergebnisse wurden im wesentlichen durch Protonierung von 47c bzw. 47t erhalten.

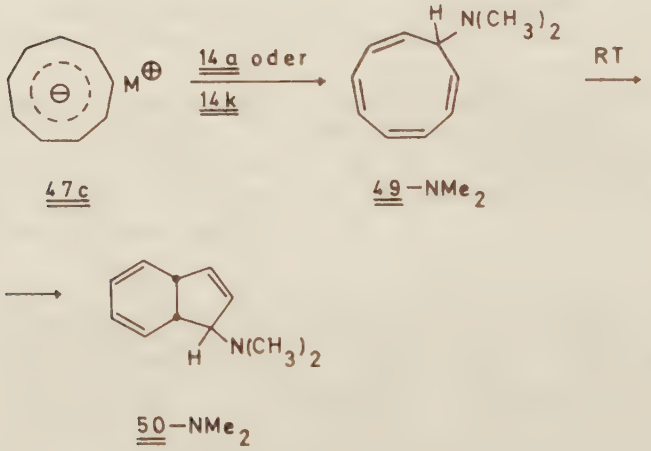
Im Gegensatz dazu berichtete Neuenschwander [111] jedoch kürzlich die Isolierung eines Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Derivats 55-R aus der Umsetzung des - wie er behauptete - all-cis-Anions 47c mit Essigsäure-α-brom-benzylester (56) bei -50 °C.



47c 56 55-R

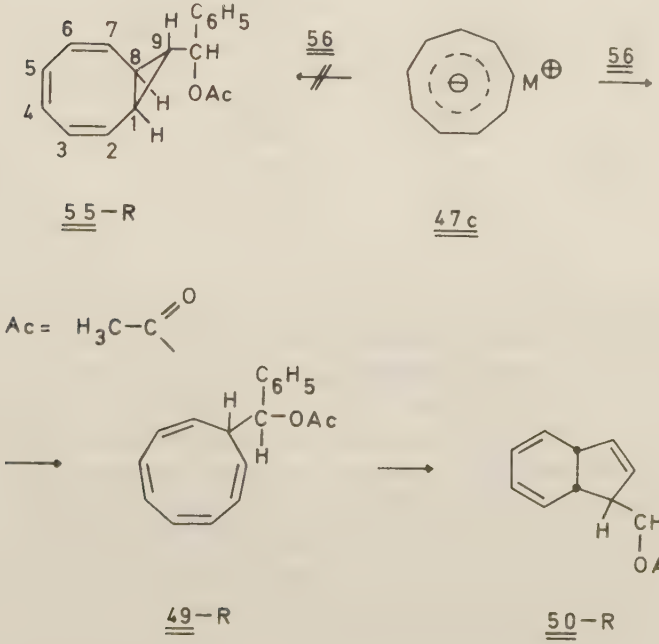
Es wurde nun versucht, an Hand der Reaktion der Anionen 47c und 47t mit den Aminierungsmitteln 14 sowie durch Überprüfung der Experimente Neuenschwanders diesen Widerspruch zu beseitigen [112].

Das trans-Anion 47t wurde durch 16-stündiges Rühren von anti-9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nonatrien (48-Cl) mit metallischem Natrium erhalten. Es isomerisierte dabei zu etwa 25 % zu 47c, was jedoch bei der Identifizierung der Produkte nicht störte. Reines 47c gewann man durch zweitägiges Behandeln von 48-Cl mit metallischem Kalium. Die Reaktion von 47c mit den N,N-Dimethyl-Aminierungsmitteln 14a bzw. 14k lieferte in 44 proz. Ausbeute das cis-Dimethylamino-dihydroinden 50-NMe_2, das von anderen Autoren auf anderem Wege hergestellt worden war [113].



In weiteren Versuchen gelang es auch, das primäre Reaktionsprodukt, 1-N,N-Dimethylamino-cyclonona-2,4,6,8-tetraen (49-NMe_2) durch Aufarbeiten unterhalb von $0^{o}C$

zu isolieren und spektroskopisch zu identifizieren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 50-NMe_2 zeigt zwei Multipletts bei δ = 5.17 - 6.10 und δ = 3.86 im Verhältnis 8 : 1, entsprechend den vinylischen und dem allylischen Proton sowie ein Dimethylaminosignal bei 2.27 ppm. Diese Verschiebung deutet darauf hin, daß es sich, wie erwartet, bei 49-NMe_2 um ein Allyl- und nicht um ein Enamin handelt. Die Säurestabilität des Neunringamins bestätigte dies.
Analog resultierte aus der Umsetzung von 47c mit Essigsäure-α-brom-benzylester (56) das cis-Dihydroindenderivat 50-R und nicht, wie von Neuenschwander berichtet, das Bicyclo[6.1.0]nonatrien 56.



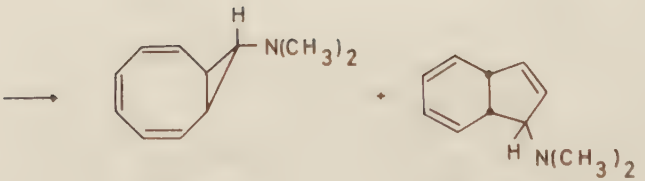
Bicyclen wie 55 lassen sich leicht von Dihydroindenen wie etwa 50-R im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheiden. Wäh-

rend letztere nur schwer analysierbare Multipletts geben, zeigen die Bicyclo[6.1.0]nonatriene bei hohem Feld ein Dublett und ein Triplett im Verhältnis 2 : 1, die von den Dreiring-H-Atomen an C^1 und C^8 bzw. C^9 herrühren.

Erst die Umsetzung des trans-Anions 47t (im Gemisch mit 47c) mit 56 lieferte neben cis-Dihydroinden 50-R (aus 47c und durch Reaktion an C^1 von 47t, s.o.) auch das Bicyclo[6.1.0]nonatrien 55-R. Durch Aminierung von 47t entstand entsprechend das bereits in der Literatur beschriebene Amin 55-NMe_2.

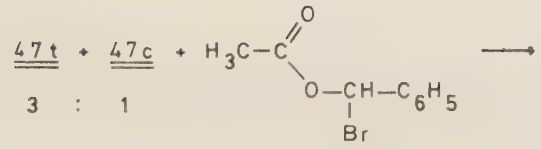
47t : 47c

3 : 1



55-NMe_2 : 50-NMe_2

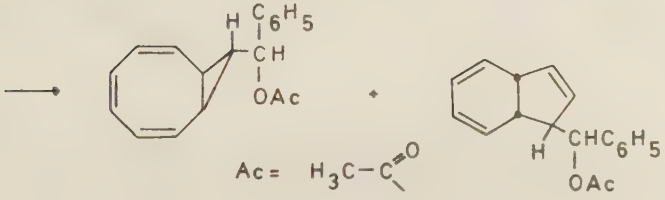
1 : 1



47t + 47c + $H_3C-C(=O)-O-CH(Br)-C_6H_5$ ⟶

3 : 1

56



55-R + 50-R

Ac = $H_3C-C(=O)$

1 : 1

Die Ergebnisse stimmen also mit den von G. Boche und Mitarbeitern schon früher gemachten Beobachtungen überein. Demnach hatte Neuenschwander nicht das all-cis-Anion 47c, sondern das trans-Isomer 47t, oder, am wahrscheinlichsten, ein Gemisch von beiden in Händen. Anders ist die von ihm berichtete Isolierung des Bicyclo[6.1.0]nonatriens 55-R nicht zu erklären. Ein weiterer Beleg hierfür ist, daß unter den von Neuenschwander verwendeten Reaktionsbedingungen (-50 °C) das all-cis-Anion 47c bei Aminierung und Umsetzung mit 56 noch gar nicht reagierte, wohl aber das

reaktivere trans-Anion 47t, was am Bestehenbleiben bzw. Verschwinden der dunklen Farbe von 47 gut zu erkennen war.

3.9. α-Sulfonylcarbanionen

α-Sulfonylcarbanionen lassen sich leicht aus Sulfonen mit α-ständigem Wasserstoff durch Deprotonierung mit n-Butyllithium herstellen.

Sie wurden von M. Julia und Mitarbeitern eingehend untersucht und fanden eine Vielzahl von Anwendungen [114].

Die elektrophile Aminierung von Sulfonen sollte zu α-Dimethylaminosulfonen führen, z. B.:

57 57-Li

Benzylphenylsulfon (57) wurde mit n-Butyllithium deprotoniert und dann mit N,N-(Dimethyl)-O-(diphenoxy-

phosphoryl)-hydroxylamin (14k) umgesetzt. Dabei entstand ein festes, farbloses Produkt, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum zwar ein Dimethylaminosignal aufwies; das Phenylsignal hatte aber im Vergleich dazu eine viel zu große Intensität, als der Formel des Aminosulfons 58 entsprochen hätte. Der stärkste Peak im Massenspektrum trat bei m/e = 134 für $H_6C_5-CH=N(CH_3)_2^{\oplus}$ auf. Der Massenpeak für 58 (m/e = 275) war gar nicht vorhanden, jedoch einige, die von noch größeren Molekülen stammten, so z. B. bei m/e = 365. 1960 berichteten Hellmann und Opitz [115], daß ∝ -Aminosulfone leicht zu Immoniumsulfinaten dissoziieren. Sie können nur dann isoliert werden, wenn der Stickstoff elektronenziehende Gruppen

$$R-SO_2-\underset{\displaystyle NR'_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}HR'' \longrightarrow RSO_2^{\ominus} \quad R'_2\overset{\oplus}{N}=CHR''$$

trägt, die das Immoniumion destabilisieren und somit die Dissoziierung hintanhalten. N,N-Dialkylaminosulfone wie 58 dagegen, bei denen die positive Ladung im Immoniumion durch die Alkylgruppen stabilisiert wird, zerfallen sofort und können nur in Form der Immoniumsulfinate erhalten werden [115,116].

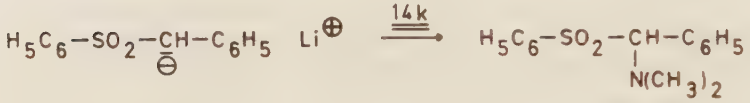
$$\underset{\displaystyle N(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle |}{H_5C_6-SO_2-CH-C_6H_5}} \longrightarrow H_5C_6-SO_2^{\ominus} +$$

58

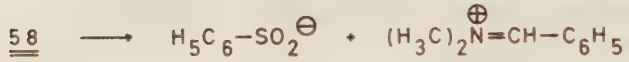
$$+ \; (H_3C)_2\overset{\oplus}{N}=CH-C_6H_5$$

59

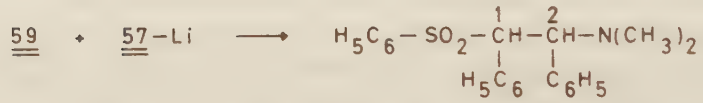
Bei der versuchten Darstellung von 58 durch elektrophile Aminierung könnte sich damit folgender Prozeß abgespielt haben: 58 wurde durch Aminierung des Sulfonanions 57-Li gebildet und dissoziierte sofort in das Immoniumion 59. Dieses reagierte mit weiteren Sulfonylanionen 57-Li unter Bildung des Endproduktes, des ß-Dimethylaminosulfons 60.



57-Li 58



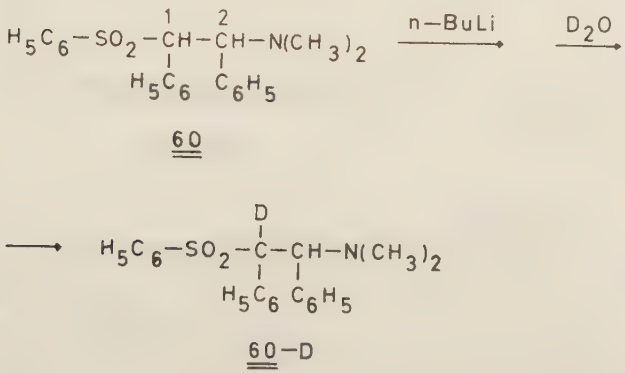
59



60

Wir konnten zeigen, daß die bei der Aminierung von 57-Li gewonnene farblose Festsubstanz tatsächlich mit 60 identisch ist. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Phenyl- und Dimethylamino-Protonen im Verhältnis 15 : 6, sowie ein AB-System, das zwei H-Atomen entspricht, nämlich denen an C^1 und C^2. Der im Massenspektrum gefundene Peak mit der höchsten Massenzahl bei m/e = 365 entspricht genau dem Molekulargewicht von 60. Die Elementaranalyse bestätigte den spektroskopischen Befund.

60 läßt sich unzersetzt an C^1 deprotonieren. Nach Umsetzung mit n-Butyllithium und Aufarbeiten mit Deuteriumoxid wurden 93 % 60-D isoliert.

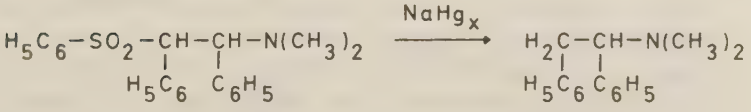


60

60-D

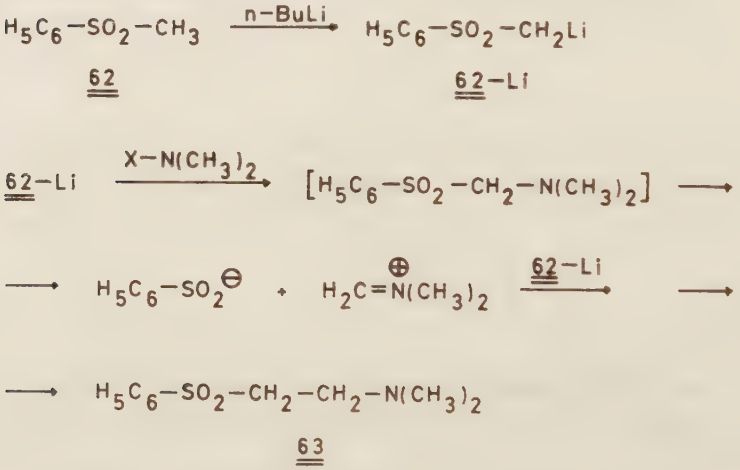
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 60-D zeigt statt des AB-Systems von 60 nur das Singulett des H-Atoms an C^2.

Die Reduktion von 60 mit Natriumamalgam lieferte in 22 proz. Ausbeute 1-(N,N-Dimethylamino)-1,2-diphenylethan (61), das durch ^{1}H-NMR- und Massenspektrum sowie den Schmelzpunkt des Pikrates identifiziert wurde.

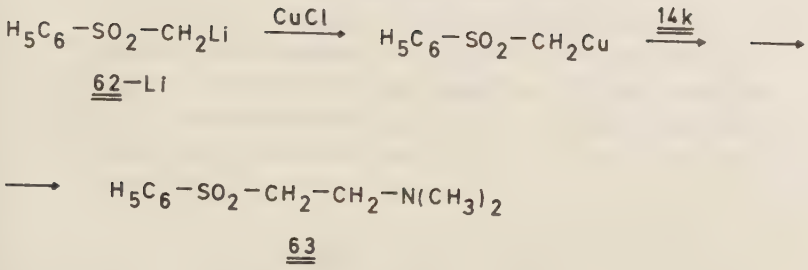


60 61

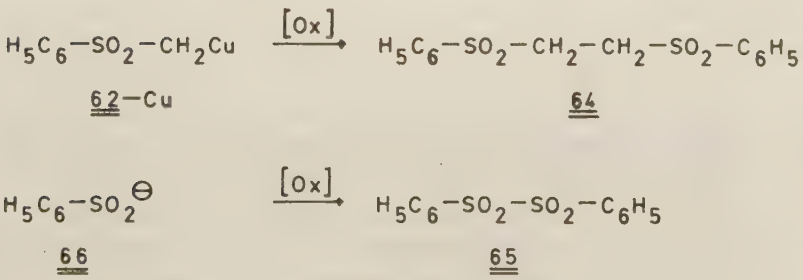
Analog zu der Bildung von 60 sollte sich durch Aminierung von Methylphenylsulfon (62)das ß-Aminosulfon 63 herstellen lassen.



Nach der Umsetzung von 62-Li mit dem Aminierungsmittel 14k wurde jedoch nur wieder das Ausgangssulfon 62 isoliert, das durch Deprotonierung von 14k durch das Anion 62-Li entstanden war. 62-Li scheint also deutlich basischer zu sein als das Anion von Benzylphenylsulfon (57-Li), das als "Benzylanion" eine zusätzliche Stabilisierung erfährt.
Die weichere Kupferverbindung 62-Cu, hergestellt aus 62-Li und Kupfer-I-chlorid [117] konnte dagegen in 22 proz. Ausbeute zu dem gewünschten ß-Aminosulfon umgesetzt werden.

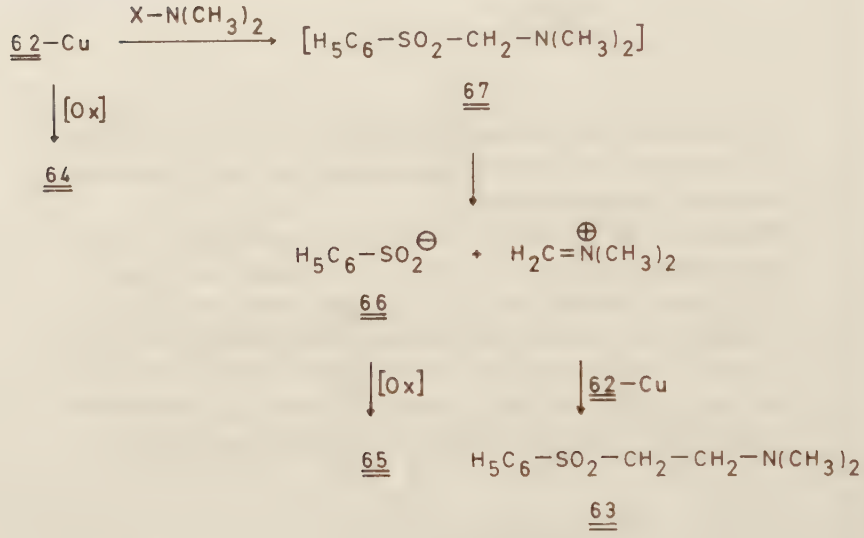


63 ist ein schwachgelbes Öl. Seine Charakterisierung erfolgte durch ^{1}H-NMR-, Massenspektrum und Elementaranalyse des Methoiodids.
Wurde bei der Darstellung von 63 statt Kupferchlorid Kupferiodid verwendet, sank die Ausbeute an 63 auf 9 %. Statt dessen fiel ein festes, nicht-basisches Produkt an, das als Gemisch der Disulfone 64 und 65 identifiziert wurde, die offensichtlich durch Oxidation von 62-Cu, bzw. Phenylsulfinat (66) entstanden waren. Als Oxidationsmittel wirkte das Aminierungs-



reagens, als Katalysator das Iodid, bzw. elementares Iod (vgl. auch Aminierung der Acetylide, Abschnitt B 3.5.).

Das Phenylsulfinat kann im Reaktionsgemisch nur durch Zerfall des primären Aminierungsproduktes 67 in Immoniumion und eben Sulfinat entstanden sein. Der Nachweis von 65 ist somit ein Beleg für den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus der ß-Aminosulfone 60 und 63.

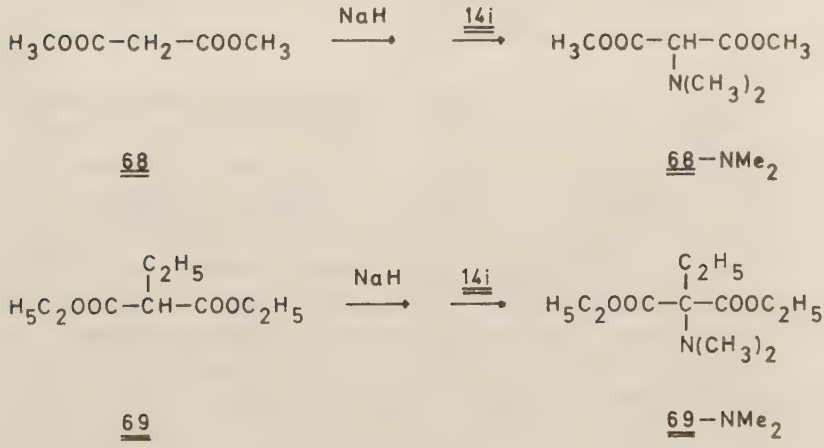


Die erfolgreiche, wenn auch in mäßigen Ausbeuten verlaufene Darstellung der ß-Aminosulfone 60 und 63 zeigt, daß man auch Metallorganyle, die durch Heteroatome stabilisiert sind, aminieren kann. Jedoch muß man bei den Aminierungsprodukten, mehrfach funktionalisierten Molekülen, mit Weiterreaktionen rechnen.

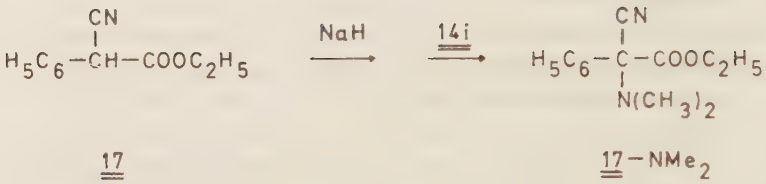
3.10. Enolate

Mit die bedeutendste Gruppe der Metallorganyle sind die

Anionen von CH-aciden Carbonylverbindungen. Als reaktive Zwischenstufen spielen sie seit Jahrzehnten eine überragende Rolle in der präparativen Chemie [118], sie fanden aber auch in jüngerer Zeit als ambifunktionelle Nukleophile großes Interesse in mechanistischen Untersuchungen [119-122]. Zudem sind von ihnen relativ viele erfolgreiche Aminierungen bekannt [34-39]. Die von uns verwendeten Carbonylverbindungen wurden in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid deprotoniert und dann meistens mit N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i) umgesetzt. Der Erfolg der Aminierung war stark von der Art des Enolations abhängig. So konnten aus den Anionen von Malonsäuredimethylester (68) und 2-Ethyl-malonsäurediethylester (69) in 46 bzw. 57 proz. Ausbeute die entsprechenden Dimethylaminoderivate 68-NMe_2 und 69-NMe_2 hergestellt werden.



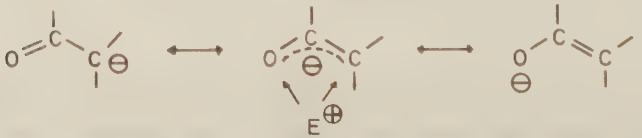
Die Umsetzung von 2-Cyano-phenylessigsäure-ethylester (17) mit 14i lieferte sogar 95 % des Amins 17-NMe_2.



17 17–NMe_2

Bei Verwendung von Acetylessigsäureethylester (70) ließen sich nur Spuren des Aminierungsproduktes (70-NMe_2) nachweisen. Pentandion-2,4 (71) und Propiophenon (72) waren überhaupt nicht zu aminieren. Bei diesen erfolglosen Versuchen wurde die Carbonylverbindung (70, 71 oder 72) fast quantitativ zurückgewonnen, während das Aminierungsmittel (14i) in allen Fällen abreagiert hatte. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Aminierung von Enolaten.

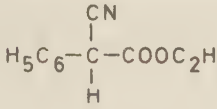
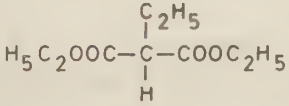
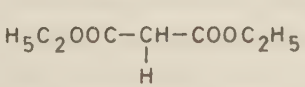
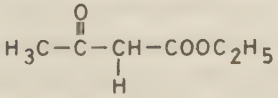
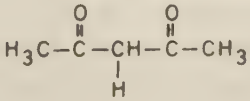
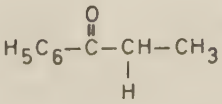
Das Verhältnis der beiden Reaktionen, die das Aminierungsmittel eingehen kann, nämlich Aminierung und Protonierung des Metallorganyls, hängt also auch hier stark von der Art des Carbanions ab. Die Anionen von Carbonylverbindungen sind ambifunktionelle Anionen, d.h. sie besitzen zwei nukleophile Zentren, die durch ein π-Elektronensystem miteinander konjugiert sind, von denen aber in einem gegebenen Molekül nur eines mit einem Elektrophil reagieren kann. Welches dies ist, hängt außer vom angreifenden Elektrophil [119,121] von



73–C 73 73–O

der Frage ab, ob das Anion (73) eher von der Grenzformel 73-C oder 73-O beschrieben werden kann, ob also 73 mehr ein von einer Carbonylgruppe stabilisiertes Carbanion oder mehr ein α, ß-ungesättigtes Alkoholat ist. Dies wiederum wird in hohem Maß von

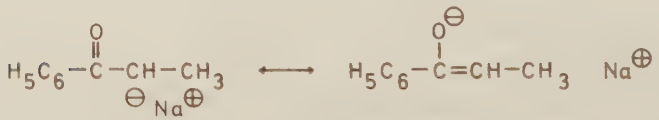
Tab. 5: Umsetzung der Natriumsalze von Carbonylverbindungen mit X-N$(CH_3)_2$ (14i)

Substrat		Ausbeute [%]
	17	95
	69	57
	68	46
	70	5 – 10*)
	71	0
	72	0

*) Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum

Gegenion, Lösungsmittel, Temperatur und anderen Faktoren sowie auch von den Substituenten von 73 beeinflußt. Da bei den Aminierungsversuchen Elektrophil (Aminierungsmittel), Gegenion (Na^+) und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) immer die gleichen waren, muß für die Unterschiede in der Ausbeute das Enolat selbst verantwortlich sein.
Die gut zu aminierenden Carbonylverbindungen sind Carbonsäureester, bei deren Anionen die negative Ladung durch eine zweite Carbonester- (68,69), eine Cyano- (17) oder eine Phenylgruppe (17) stabilisiert ist. Bei den Substraten, die schlecht oder gar nicht zu aminieren waren, den Anionen von 70, 71 und 72, sind der negativen Ladung eine oder zwei Ketogruppen benachbart und Phenylreste in α-Stellung zum anionischen C-Atom fehlen.

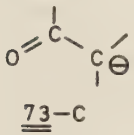
Es ist bekannt, daß ß-Ketoester und besonders 1,3-Diketone wesentlich stärker enolisiert sind als Malonester [123]. Wenn Entsprechendes für die Anionen dieser Verbindungen gilt, können die Natriumderivate der Malonester 68 und 69 als echte Carb-Anionen (73-C) angesehen werden, während die Deprotonierungsprodukte von Acetylessigsäureethylester (70) und Pentandion-2,4 (71) wohl am besten durch die Alkoholat-Struktur 73-O beschrieben werden. Für Propiophenon (72) gibt es keine diesbezüglichen Untersuchungen, doch ist es plausibel, daß die negative Ladung in 72-C schlechter stabilisiert ist als in der Enolatgrenzformel 72-O,



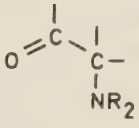
72-C 72-O

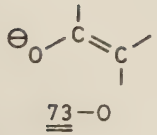
der deshalb mehr Gewicht zukommen müßte.

Ein Teilchen mit einer negativen Ladung am Sauerstoff ist ein schlechteres Nukleophil als eines, bei dem die Ladung an einem Kohlenstoffatom sitzt [67c]. Deswegen kommen bei den Alkoholaten 73-O die basischen Eigenschaften verstärkt zum Zug, die Deprotonierung am Aminierungsmittel wird günstiger. Die denkbare Aminierung am Sauerstoff von 73-O wurde nicht beobachtet.

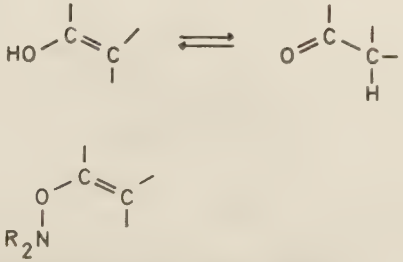


73-C



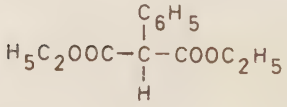


73-O

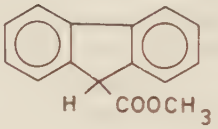


Die hier beschriebenen Versuche sind noch nicht zahlreich und systematisch genug, um eine Verallgemeinerung zuzulassen, jedoch passen auch alle von anderen Autoren durchgeführten Aminierungen mit carbonylstabilisierten Anionen in dieses Konzept: Horiike [34] setzte mit gutem Erfolg substituierte Malonester mit Chloramin (1) um, Sheradsky [35] aminierte α -Phenyl-malonsäurediethylester (74) und 9-Fluorenyl-carbonsäuremethylester (75), Yamada [38] das Dianion von Phenylessigsäure (76), Loudon und Miller [39] ebenfalls 74 sowie Malonsäurediethylester (68), 2-Cyano-phenylessigsäure-ethylester (17),

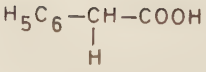
Phenylessigsäureethylester (77) und 2-Phenyl-propionsäureethylester (78).



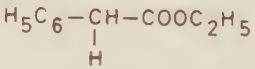
74



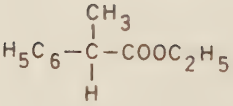
75



76

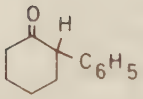


77

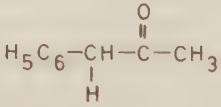


78

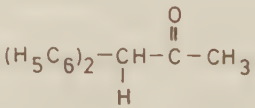
Im Arbeitskreis von G. Boche in Marburg [124] konnten die Anionen der Ketone 79, 80 und 81 in die entsprechenden Dimethylaminoderivate umgewandelt werden.



79

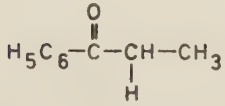


80

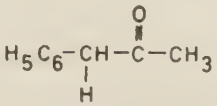


81

Die Anionen all dieser Verbindungen sind also entweder von zwei Carbonester-Gruppen stabilisiert (Malonester-Anionen) oder haben in α-Stellung einen Phenylrest (Benzyl-Anionen). Von Enolaten, die diese Strukturmerkmale nicht besitzen, sind bislang keine erfolgreichen Aminierungen beschrieben worden.
Wie wichtig die Phenylgruppe in α-Position zum anionischen C-Atom ist, zeigt der Vergleich zwischen den strukturell sehr ähnlichen 1-Phenyl-propanon-1 (Propiophenon, 72) und 1-Phenyl-propanon-2 (80). 72 ergab kein Aminierungsprodukt, 80 immerhin in 53 proz. Ausbeute [123].



72



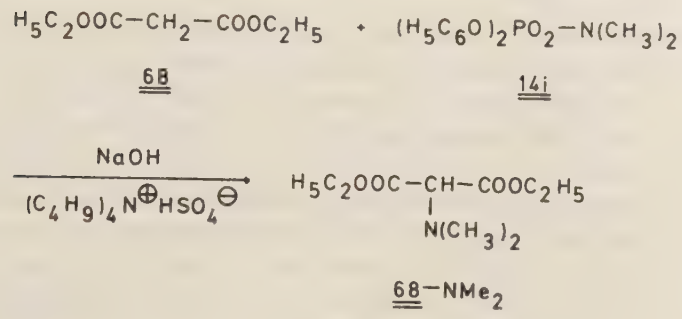
80

Die Konkurrenz der beiden Reaktionen, die die Aminierungsmittel $X\text{-}N(CH_3)_2$ (14) mit Metallorganylen eingehen können, nämlich Aminierung und Protonierung, wirkt sich bei den ambifunktionellen Anionen der Carbonylverbindungen besonders drastisch aus. Die Ausbeute an isolierten Aminen reichen von 0 bis beinahe 100 Prozent. Eine prinzipielle Möglichkeit, auch in ungünstigen Fällen (wie bei Propiophenon, 72) mehr Aminierung zu erzielen, wäre der Umweg über sogenannte Carbonyläquivalente, d. h. z. B. die Verwendung der Anionen von Hydrazonen oder Iminen (s. Abschnitt B 3.12.).

3.11. Aminierung von Esterenolaten mit Hilfe der Phasentransferkatalyse

Die Aminierung (und Alkylierung) von CH-aciden Carbonylverbindungen nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren erfordert den Einsatz luftempfindlicher Basen wie Natriumhydrid und absolut wasserfreier Geräte und Lösungsmittel. Brändström [125] gelang vor einiger Zeit die Alkylierung nach einer experimentell wesentlich einfacheren Methode, nämlich mit Hilfe der hauptsächlich von Makosza [126,127] entwickelten Phasentransferkatalyse. Dies geht folgendermaßen vor sich: im Reaktionsgefäß befinden sich eine organische Phase (Methylenchlorid oder Chloroform), die die Carbonylverbindung und das Alkylierungsmittel enthält, und konzentrierte wäßrige Natronlauge, in der ein quartäres Ammoniumsalz gelöst ist. Die Ammoniumionen transportieren in Form von Ionenpaaren Hydroxid-Ionen in die organische Phase, die dort einen kleinen Teil der Carbonylverbindung deprotonieren. Dieser Teil wird sofort alkyliert. Die Ammoniumionen kehren mit der Austrittsgruppe des Alkylierungsmittels (meistens Halogenidionen) in die wäßrige Phase zurück und transportieren dann neue Hydroxidionen in das organische Medium, so daß dort immer eine kleine Stationärkonzentration an Enolation vorliegt. Derartige Umsetzungen lassen sich mit geringstem Aufwand in Minuten bei Raumtemperatur durchführen. Es war daher verlockend, die Phasentransferkatalyse auch für Aminierungen heranzuziehen.
In der Tat gelang es, Malonsäurediethylester (68) und 2-Cyano-phenylessigsäure-ethylester (17) durch Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k) unter Verwendung von konzentrierter

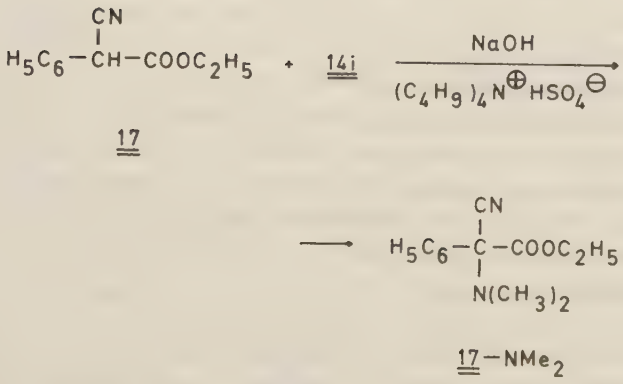
Natronlauge als Base und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Katalysator in die entsprechenden Dimethylaminoderivate 68-NMe_2 und 17-NMe_2 zu überführen.



68

14i

68–NMe_2



17

17–NMe_2

Die Ausbeuten betrugen jedoch in beiden Fällen nur etwa 1o Prozent. Variation des Aminierungsmittels, des Katalysators, der Konzentration der Natronlauge oder der Temperatur konnte das Ergebnis nicht verbessern. Auch waren 17 und 68 die einzigen Carbonyl-

verbindungen, die überhaupt aminiert werden konnten. Als Nebenprodukte wurden viel nicht aminierter Ester und ein nicht identifizierbares, hochviskoses Öl gefunden.

Es gibt zwei Faktoren, die die Aminierung mit 14i bei Phasentransfer-Reaktionen gegenüber der Alkylierung benachteiligen. Erstens kann das Aminierungsmittel vom Hydroxidion oder vom Enolat deprotoniert werden, was wieder den Ausgangsester liefert. Zweitens ist es für den Fortschritt der Reaktion notwendig, daß das quartäre Ammoniumion aus der organischen Phase immer wieder in die wäßrige zurückkehren kann, um Hydroxid-Ionen zu holen [127a]. Mit Bromid oder Iodid als Gegenion (Austrittsgruppen der von Brändström verwendeten Alkylierungsmittel) ist das ohne weiteres möglich, da sich Ammoniumhalogenide in organischen Lösungsmitteln nicht in größeren Mengen lösen. Mit den voluminösen Austrittsgruppen der hier verwendeten Aminierungsmittel könnte jedoch der Katalysator in Chloroform oder Methylenchlorid so gut löslich werden, daß seine Rückführung in die wäßrige Phase unterbleibt und die Reaktion aufhört, bzw. unkontrollierter Zersetzung des Aminierungsmittels Platz macht.

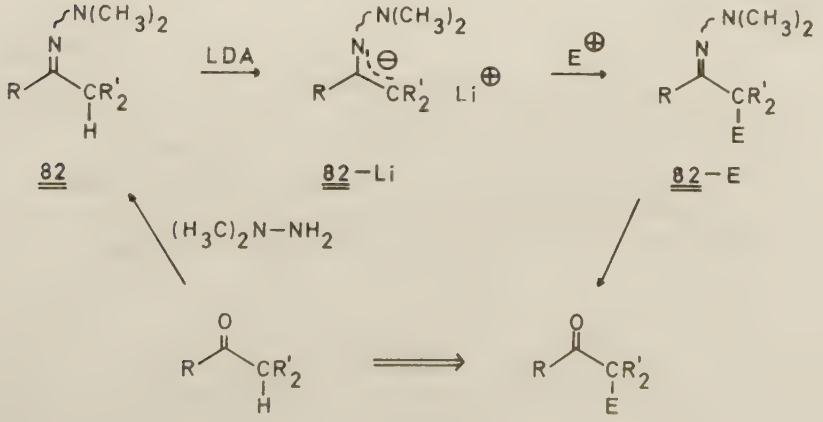
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß wir auch, analog einer von Makosza beschriebenen Variante [128], statt wäßriger Natronlauge als weitere Phase festes, wasserfreies Kaliumcarbonat untersuchten. Die einzige beobachtete Reaktion war hier aber die glatte, quantitative Deprotonierung des Aminierungsmittels.

3.12. Anionen von Hydrazonen und Iminen

Die klassische α-Substitution von Carbonylverbindungen ist eine wichtige präparative Methode, krankt jedoch an einigen Mängeln wie Eigenkondensation des Anions oder geringer Regioselektivität [128]. In jüngerer Zeit fanden deshalb in zunehmendem Maß die Anionen von Derivaten der Carbonylverbindungen, z. B. Lithiumsalze von Hydrazonen und Iminen, Anwendung [129, 130]. Diese sogenannten Enolatäquivalente sind den herkömmlichen Enolaten in vieler Hinsicht überlegen. Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob damit auch die bei der Aminierung der Enolate aufgetretenen Probleme (s. Abschnitt B 3.1o.) zu beseitigen wären.

3.12.1. Hydrazone

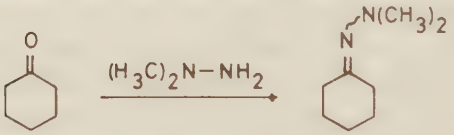
Der von Corey und Enders [129] ausgearbeitete Syntheseweg verläuft über folgende Stufen: aus Ketonen oder Aldehyden und N,N-Dimethylhydrazin werden die Dimethylhydrazone 82 hergestellt, diese dann mit n-Butyllithium oder Lithium-diisopropylamid (LDA) metalliert und mit dem Elektrophil (in unserem Fall dem Aminierungsreagens) zu 82-E umgesetzt. Die Hydrazongruppierung in 82-E kann durch verschiedene Verfahren wieder in die Carbonylfunktion umgewandelt werden.



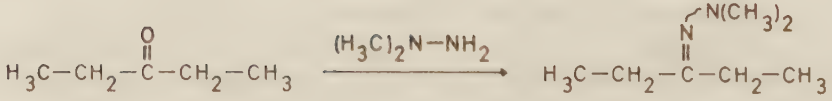
Corey und Enders [129] beobachteten bei der Alkylierung von 82-Li keinerlei Reaktion am Stickstoff; dies ließ eine gute Ausbeute bei der Aminierung erwarten.

Von uns wurden nun zwei Ketone, deren Anionen nach den in Abschnitt B 3.10. beschriebenen Erfahrungen höchstwahrscheinlich keine Aminierung zugelassen hätten, nämlich Cyclohexanon und Pentanon-3, in die Dimethylhydrazone 82a und 82b überführt, diese mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) metalliert und dann mit dem Aminierungsmittel 14i umgesetzt.

Das für die Darstellung der Dimethylhydrazone notwendige N,N-Dimethylhydrazin ist aufgrund seiner carcinogenen Eigenschaft und seiner Flüchtigkeit eine besonders gefährliche Substanz (MAK-Wert 0.1 ppm!). Sie wurde nur in einem sehr gut ziehenden Abzug und mit Einweghandschuhen gehandhabt.

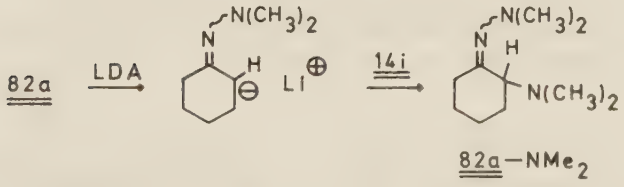


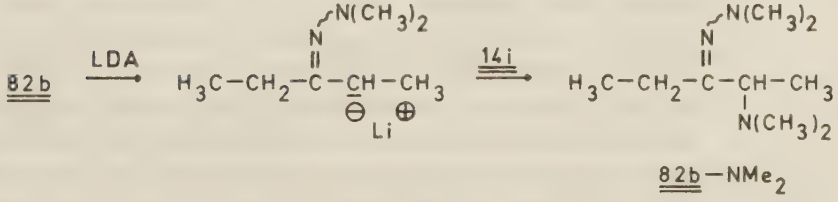
82a



82b

Nach der Umsetzung der Hydrazon-Anionen 82a-Li und 82b-Li mit dem Aminierungsmittel 14i und nach wäßriger Aufarbeitung blieben gelbe Öle, deren ^{1}H-NMR-Spektren jeweils drei Signale zeigten, die Methylgruppen am Stickstoff zukommen. Je eines davon gehörte zu den Ausgangshydrazonen 82a bzw. 82b. Das zweite, gegenüber dem ersten nur ganz wenig verschoben, wurde der Hydrazongruppe der Aminierungsprodukte 82a-NMe_2 und 82b-NMe_2 zugeordnet. Das jeweils dritte Singulett lag bei deutlich höherem Feld und damit im Bereich aliphatischer N,N-Dimethyl-amine. Es scheint also von der durch Aminierung neu eingeführten $N(CH_3)_2$-Gruppe in 82a-NMe_2 und 82b-NMe_2 zu stammen.



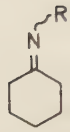


Die Massenspektren bestätigen die Bildung der Aminierungsprodukte. Laut NMR-Integration betrug die Ausbeute etwa 50 Prozent. Die aminierten Hydrazone 82a-NMe_2 und 82b-NMe_2 sind recht labile Verbindungen,

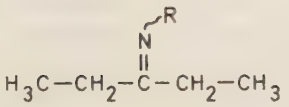
die sich in etwa einem Tag bei Raumtemperatur vollständig zersetzen. Dies ist wohl einer der Gründe, warum die Trennung von Produkt und Ausgangshydrazon nicht gelang. Destillation, Säulenchromatographie und der Versuch der sauren Hydrolyse der Hydrazongruppen führte nur zu nicht identifizierbaren Gemischen. Auch die oxidative Hydrolyse mit Natriummetaperiodat ($NaJO_4$) war nicht erfolgreich. Diese von Corey und Enders [129] ausgearbeitete und bei den alkylierten Hydrazonen oft angewandte Methode sollte aus dem Gemisch von Hydrazon (82) und aminiertem Hydrazon (82-NMe_2) ein Gemisch aus Keton und aminiertem Keton machen, aus dem dann durch saure Extraktion das Amin rein zu gewinnen wäre.
Da jedoch die Bildung der α-Aminohydrazone (82-NMe_2) durch die spektroskopischen Daten nachgewiesen war, wurde auf weitere Versuche, die instabilen Produkte rein zu isolieren, verzichtet.

3.12.2. Imine

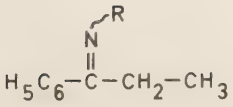
Eine zweite Gruppe von Enolatäquivalenten stellen die Anionen der Imine dar. Wittig [130a] konnte mit ihnen die Möglichkeiten der Aldolkondensation bedeutend erweitern, Stork [130b,c] benützte sie zur Verbesserung der α-Alkylierung von Ketonen und Aldehyden. Der Reaktionsweg ist ähnlich wie bei Verwendung der Hydrazone: durch Kondensation von Carbonylverbindung mit primärem Amin wird das Imin hergestellt, dieses dann deprotoniert und mit dem Elektrophil umgesetzt. Saure Hydrolyse des Produkts liefert die substituierte Carbonylverbindung.
Für die Aminierungsversuche wurden die o-Tolylimine 83a, b, c, aus o-Toluidin und dem jeweiligen Keton synthetisiert [131]. Die Deprotonierung der Imine (83) erfolgte wie bei den Hydrazonen (82) mit Lithiumdiiso-



83a



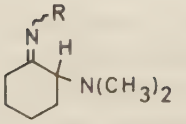
83b



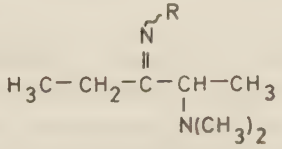
83c

R =

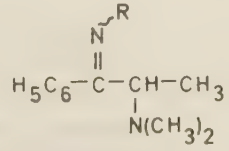
propylamid, die Aminierung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i).
Die Resultate waren ebenfalls vergleichbar: im ^{1}H-NMR-Spektrum wiesen die Singuletts im Bereich von δ = 2.2 - 2.4 auf die neu eingeführten Dimethylaminogruppen hin, die Integration der Signale ergab eine Aminierungsausbeute von etwa 50 Prozent. Die Massenspektren belegten ebenfalls die Existenz der neuen Amine 83-NMe_2. Sie sind zwar stabiler als die Aminohydrazone 82-NMe_2,



83a-NMe_2



83b-NMe_2



83c-NMe_2

R =

konnten jedoch ebenfalls nicht rein isoliert werden. Die saure Hydrolyse des Gemisches aus Imin (83) und aminiertem Imin (83-NMe_2) lieferte ein Gemisch aus Keton, aminiertem Keton sowie o-Toluidin. Während sich das nicht aminierte Keton als nicht basischer Anteil leicht entfernen ließ, war es bis jetzt nicht möglich, durch Destillation oder Säulenchromatographie an

Florisil die beiden Amine (aminiertes Keton und o-Toluidin) sauber voneinander zu trennen.

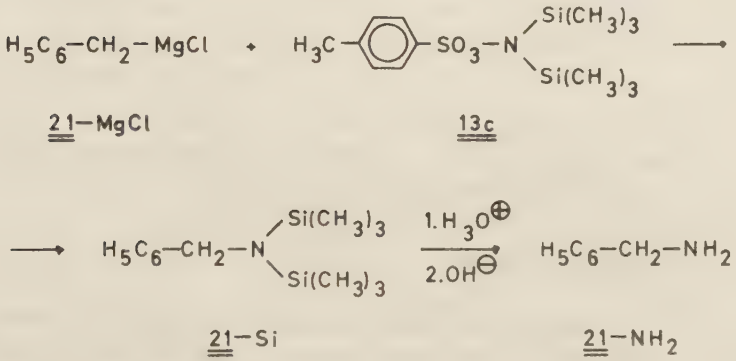
Der Umweg über die Hydrazone oder Imine gestattet auch die Aminierung von solchen Ketonen, die dieser Reaktion aufgrund der schlechten Stabilisierung und der damit verbundenen hohen Basizität ihrer Anionen direkt nicht zugänglich waren (s. Abschnitt B 3.1O.). Anders als bei der Alkylierung [129,130b,c] wird aber durch Aminierung nicht nur ein "neutraler" Substituent eingeführt, sondern eine funktionelle Gruppe, z. B. $N(CH_3)_2$, die die Reaktivität des Produktes entscheidend mit beeinflußt. Dies verhinderte eine saubere Isolierung der Aminierungsprodukte von Hydrazonen und Iminen.

4. Umsetzung von metallorganischen Verbindungen zu primären Aminen

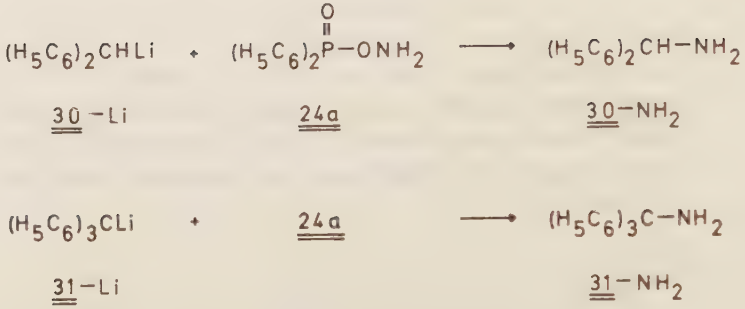
Die Darstellung primärer Amine aus Metallorganylen erfolgte hauptsächlich mit O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a). Die Versuche beschränkten sich darauf, aus möglichst vielen der in Abschnitt B 3. beschriebenen Carbanion-Gruppen jeweils einen oder zwei Vertreter umzusetzen.
Die Ansatzgröße lag im Bereich von 1O mmol. Das Aminierungsmittel (24a) wurde, da es ohnehin praktisch unlöslich ist, in fester Form zu der Lösung des Metallorganyls (in Tetrahydrofuran oder Ether) gegeben.
In einigen Fällen fand auch die Bis-trimethylsilyl-verbindung 13 Anwendung. Sie wurde frisch hergestellt, in Etherlösung vorgelegt und mit der Anionlösung versetzt. Über die weiteren Einzelheiten zu 13 und 24a s. Abschnitt B 2.2. und B 2.3.

4.1. Benzylverbindungen

Einer der ersten Versuche zur Gewinnung von primären Aminen war die Umsetzung der N,N-(Bis-trimethylsilyl)-verbindung 13c mit Benzyl-magnesiumchlorid (21-MgCl). Nach saurem Aufarbeiten des nicht isolierten Primärproduktes 21-Si erhielten wir 60 Prozent Benzylamin (21-NH_2).



Im Arbeitskreis von G. Boche in Marburg brachte die Reaktion von 21-MgCl mit O-(Diphenyl-phosphinyl)-hydroxylamin (24a) ebenfalls etwa 60 Prozent Benzylamin (21-NH_2) [124].
Die Aminierungen von Diphenylmethyl-lithium (30-Li) und Triphenylmethyl-lithium (31-Li) mit 24a ergaben jedoch nur jeweils 15 proz. Ausbeute an 30-NH_2 bzw. 31-NH_2.



Die Produkte $\underline{\underline{21}}$-$NH_2$, $\underline{\underline{30}}$-$NH_2$ und $\underline{\underline{31}}$-$NH_2$ wurden durch Vergleich der IR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektren mit den Literaturdaten identifiziert.

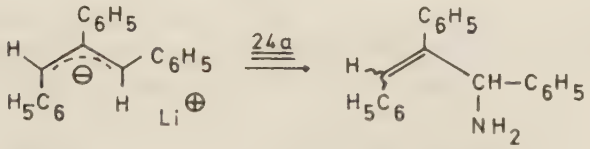
4.2. Arylverbindungen

Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit $\underline{\underline{13}}$ oder $\underline{\underline{24a}}$ gestattete nach saurer Aufarbeitung die Isolierung von jeweils 40 Prozent Anilin. Aus 1-Naphthyl-magnesiumbromid ließen sich mit $\underline{\underline{24a}}$ 17 Prozent 1-Amino-naphthalin gewinnen. Genau wie bei den N,N-dialkylsubstituierten Aminierungsmitteln führte auch hier die Verwendung von 1-Naphthyl-lithium nur zu Protonierung statt Aminierung: es wurde fast quantitativ Naphthalin erhalten.

Zum Vergleich dazu: auch Coleman [17] fand bei der Aminierung von Benzylmagnesiumbromid ($\underline{\underline{21}}$-MgBr) mit Chloramin ($\underline{1}$) eine wesentlich bessere Ausbeute als im Fall von Phenylmagnesiumbromid ($\underline{\underline{84}}$-MgBr). Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen gelang es ihm jedoch, auch aus Phenyllithium Anilin zu gewinnen, allerdings in mäßiger Ausbeute [23].

4.3. Allylverbindungen

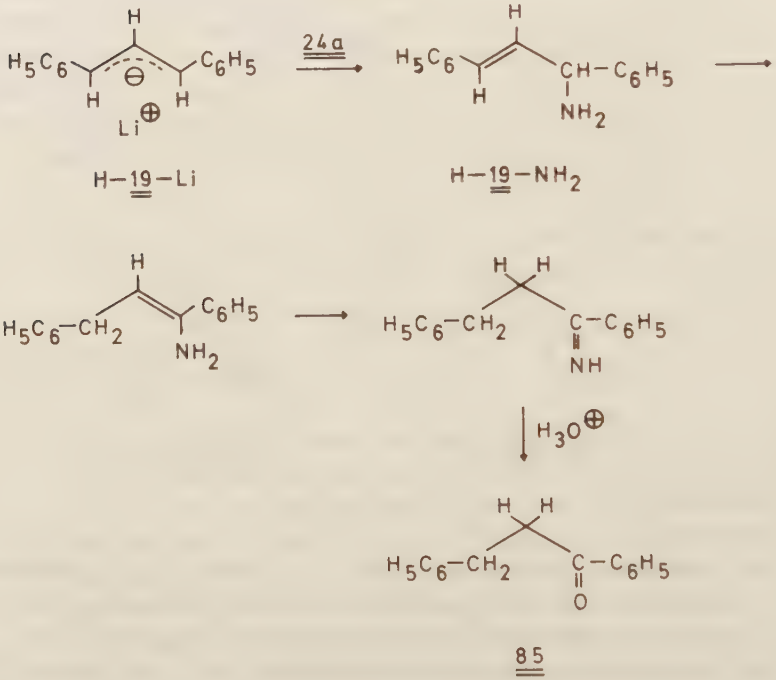
Der Einsatz der intensiv gefärbten 1,3-Diphenylallylanionen 19-Li ließ erkennen, daß die Reaktionen mit O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) wesentlich langsamer sind als die der N,N-substituierten 14 (s. Abschnitt B 2.3.4.). Letztere entfärbten die Anionen 19-Li in wenigen Sekunden, während 24a dazu zwischen 15 und 60 min brauchte. Schuld daran ist wahrscheinlich die sehr schlechte Löslichkeit von 24a. Die Ausbeuten waren niedriger als mit 14. Aus Triphenylallyl-lithium (Ph-19-Li) wurden 11 Prozent des 1-Amino-derivats Ph-19-NH_2 isoliert.



Ph–19–Li Ph–19–NH_2

Das neue Amin wurde durch IR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektrum nachgewiesen, es gelang jedoch nicht, ein festes Derivat und damit eine korrekte Verbrennungsanalyse zu erhalten. Die analoge Umsetzung von 1,2-Diphenyl-allyllithium H-19-Li lieferte fast gar kein basisches Produkt. Das IR-Spektrum der Rohsubstanz zeigte zwar eine schwache NH_2-Bande, und im Massenspektrum war in geringer Intensität der Molekülpeak des gewünschten Amins H-19-NH_2 zu sehen. Nach saurer Aufarbeitung war die basische Fraktion jedoch so gering, daß sie nicht weiter untersucht werden konnte. Im neutralen Anteil dagegen fanden sich 21 Prozent eines Ketons, das spektroskopisch und durch den Schmelzpunkt eines Derivats als 1,3-Di-

phenylpropanon-1 (85) identifiziert wurde. Es war offensichtlich nach einer Allylamin-Enamin-Umlagerung von H-19-NH_2 durch nachfolgende Tautomerisierung und Hydrolyse des Imins entstanden.



85

Weder bei Ph-19-NH_2 noch bei den Dimethyl-Derivaten 19-NMe_2 (Abschnitt B 3.4.) waren Allylumlagerungen beobachtet worden.

4.4. Acetylide

Alle Versuche, primäre Inamine $\underline{\underline{22}}$-$NH_2$ herzustellen, führten zur Isolierung ihrer Tautomeren, der Nitrile $\underline{\underline{86}}$ [81]. Es war natürlich nicht zu erwarten, daß die elek-

$$\longrightarrow \underset{\underline{\underline{22}}-NH_2}{[R-C\equiv C-NH_2]} \longrightarrow \underset{\underline{\underline{86}}}{R-CH_2-C\equiv N}$$

trophile Aminierung hier anderen Verfahren überlegen wäre. Die Umsetzung des Ethinyl-cuprats Ph-$\underline{\underline{22}}$-Cu sollte zeigen, ob $\underline{\underline{24a}}$ auch Organokupfer-Verbindungen aminieren könne. Der Nachweis eines Nitrils würde die Aminierung genauso belegen wie der der Inamine in Abschnitt B 3.5. In der Tat gelang es, nach der Reaktion von Ph-$\underline{\underline{22}}$-Cu mit $\underline{\underline{24a}}$ 38 Prozent Phenylacetonitril Ph-$\underline{\underline{86}}$ zu isolieren.

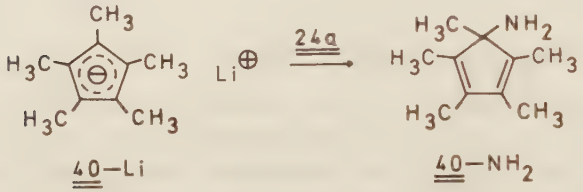
$$\underset{\text{Ph}-\underline{\underline{22}}-\text{Cu}}{(H_5C_6-C\equiv C)_2CuLi} + \underset{\underline{\underline{24a}}}{(H_5C_6)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-ONH_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Ph}-\underline{\underline{86}}}{[H_5C_6-C\equiv C-NH_2]} \longrightarrow H_5C_6-CH_2-C\equiv N$$

Es wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe charakterisiert.

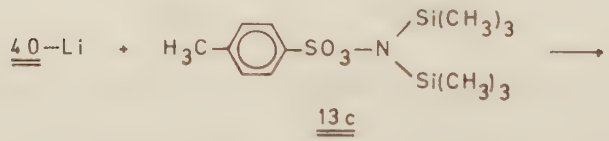
4.5. Cyclopentadienylverbindungen

Die Aminierung von Pentamethyl-cyclopentadienyl-lithium (40-Li) mit O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) lieferte 35 Prozent eines schwach gelben Öls, das spektroskopisch und durch Elementaranalyse als das erwartete Produkt, 1-Amino-pentamethylcyclopentadien (40-NH_2) identifiziert wurde. Es ist wie sein N,N-Dimethyl-

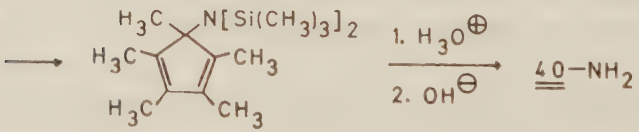


40-Li 40-NH_2

Derivat 40-NMe_2 gegen Luft und verdünnte Säuren und Laugen stabil. Wurde als Aminierungsmittel statt 24a 13 verwendet, sank die Ausbeute an 40-NH_2 auf 10 Prozent. Schuld daran ist möglicherweise die sterische Hinderung der Substituenten im eigentlichen Aminierungsprodukt 40-Si, die die Aminierung gegenüber Nebenreaktionen ungünstig macht. Ein Modell von 40-Si zeigte,



13c

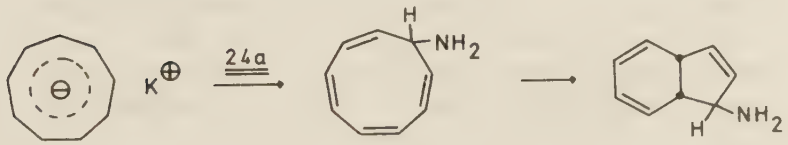


40-Si

daß sich die Ring-Methylgruppen und die Trimethylsilylreste sehr nahe kommen.

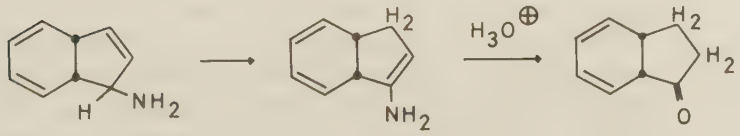
4.6. Cyclononatetraenylverbindungen

Entsprechend den in Abschnitt B 3.8. geschilderten Reaktionsabläufen führte die Reaktion von cis,cis,cis,cis-Cyclononatetraenyl-kalium 47c mit 24a zu dem Dihydroindenderivat 50-NH_2. Die Ausbeute betrug 16 Prozent. 40-NH_2 wurde spektroskopisch identifiziert, es gelang jedoch nicht, die Verbindung ganz rein zu erhalten, was



47c 50-NH_2

eine korrekte Verbrennungsanalyse unmöglich machte. Als Grund dafür wurde eine Allylamin-Enamin-Umlagerung mit nachfolgender Hydrolyse angesehen. Ein Beleg dafür ist, daß im IR-Spektrum des Rohproduktes bei

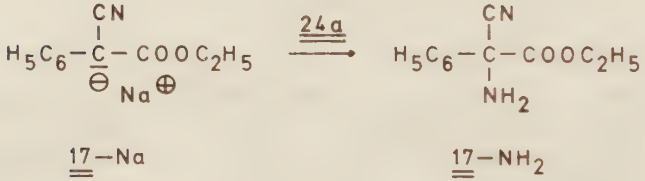


50-NH_2

$\tilde{\nu}$ = 1650 cm^{-1} eine Carbonylbande in geringer Intensität zu sehen war.

4.7. Enolate

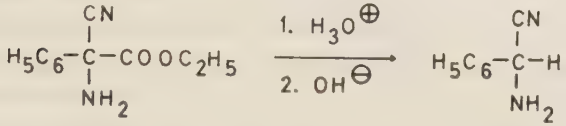
Die Carbonylverbindung, die mit den N,N-Dimethyl-Aminierungsmitteln die beste Ausbeute ergeben hatte, nämlich das Natriumderivat von 2-Cyano-phenylessigsäureethylester (17) (s. Abschnitt B 3.10.), wurde auch mit 24a umgesetzt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum entstand das gewünschte Produkt 17-NH_2 zu 75 %. Der Rest bestand aus dem Ausgangsester 17. Loudon und Miller [39]



17-Na 17-NH_2

erhielten 17-NH_2 in 54 proz. Ausbeute, allerdings als rein isoliertes Präparat. Sie verwendeten O-(2,4-Dinitrophenyl)-hydroxylamin (8) als Aminierungsmittel. 17-NH_2 wurde von uns im Gemisch mit 17 durch IR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektrum eindeutig nachgewiesen. Die vollständige Reinigung gelang jedoch nicht. Destillation brachte nur eine geringe Anreicherung des Produktes, Säulenchromatographie führte zur vollständigen Zersetzung. Auch die Isolierung als Hydrochlorid, die Loudon und Miller [39] empfehlen, schlug fehl. Die von uns bei den meisten anderen Aminen mit Erfolg angewandte Methode: Extraktion des Amins mit wäßriger Salzsäure, Neutralisation mit Natronlauge und Ausschütteln mit Ether (s. Abschnitt C 1.4.), lieferte ein festes Produkt, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum keine Ethylsignale mehr aufwies. Es wurde spektroskopisch und durch Schmelzpunktsvergleich als 2-Amino-phenyl-essigsäurenitril (87) identifiziert, welches anscheinend durch

Verseifung und Decarboxylierung aus $\underline{\underline{17}}$-$NH_2$ entstanden war. Die Ausbeute betrug nur 30 Prozent



$\underline{\underline{17}}$-$NH_2$ $\underline{\underline{87}}$

(bezogen auf den Ausgangsester $\underline{\underline{17}}$). Bei der sauren Aufarbeitung müssen also noch andere Prozesse abgelaufen sein. Die Gewinnung von $\underline{\underline{87}}$ ist jedoch ein Beweis für die erfolgreiche Aminierung eines Esterenolats ($\underline{\underline{17}}$-Na) mit O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{24a}}$).

5. Zusammenfassung

1. Die Hydroxylaminderivate X-NR_2 (14) (X = Sulfonat-, Phosphinat- oder Phosphatrest; NR_2 = Dimethylamino-, Diethylamino-, Piperidin- oder Pyrrolidinrest) wurden hergestellt, charakterisiert und mit Lithium-, Magnesium- und Kupferorganylen zu tertiären Aminen umgesetzt.

2. Alle untersuchten "Carbanionen" (Alkyl-, Benzyl-, Aryl-, Allyl-, Ethinyl-, Cyclopropyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclononatetraenylanionen, α-Sulfonylcarbanionen, Esterenolate und die Anionen von Hydrazonen und Iminen) ließen sich in Amine überführen. Die Ausbeuten bewegen sich zwischen 15 und 95 Prozent, wobei solche um 45 Prozent am häufigsten sind.

3. Wichtigste Konkurrenzreaktion ist die Deprotonierung des Aminierungsmittels an der N-Alkylgruppe in α-Position zum Stickstoff, die zu einem Zerfall von 14 führt. Die acidifizierende Wirkung der Austrittsgruppe X und des positivierten Stickstoffs ermöglichen diese Nebenreaktion.

4. Welcher der beiden konkurrierenden Prozesse schneller ist, wie hoch also die Ausbeute an Amin ist, hängt nur sehr wenig vom Aminierungsmittel ab (jedenfalls im Rahmen der hier untersuchten Verbindungen 14), sehr stark jedoch von der Konstitution des Metallorganyls. Ist dieses mesomeriestabilisiert, treten seine nukleophilen Eigenschaften in den Vordergrund und die Aminierung überwiegt. Ist seine negative Ladung an einem C-Atom lokalisiert, wirkt es eher als Base und wird bevorzugt protoniert. Als besonders günstig für die Aminierung erwiesen sich Phenylgruppen in α-Stellung zum anionischen Zentrum.

5. Schlecht stabilisierte "Carbanionen" wie Aryl-, Cyclopropyl- oder Ethinyl-"Anionen" neigen in Verbindung mit den schwer polarisierbaren Alkalimetallionen überwiegend zur Deprotonierung von 14. Durch Verwendung weicherer Gegenionen wie $MgBr^+$ oder Cu^+ können jedoch auch diese in Amine überführt werden.

6. Diese Befunde haben auch für die Aminierung von Metallorganylen, die Heterogruppen (z.B. Carbonyl- oder Sulfonylgruppen) enthalten, ihre Gültigkeit. Die Isolierung und Charakterisierung der damit erhaltenen Produkte war jedoch zum Teil schwierig, da diese als polyfunktionelle Moleküle oft spontan Folgereaktionen eingehen können (α-Aminosulfone), oder sich bei den üblichen Aufarbeitungsmethoden (Abtrennen des Amins von neutralen Verunreinigungen durch Säure, Destillation, Säulenchromatographie) zersetzen (α-Aminoester, -hydrazone, -imine). Möglicherweise wäre hier ein modernes Trennverfahren wie die Hochdruck-Flüssigchromatographie von Nutzen gewesen. (B 3.9., 3.10., 3.12.)

7. Die Darstellung primärer Amine aus Carbanionen gelang mit Hilfe von O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a). Es besitzt eine ähnliche Anwendungsbreite wie die N,N-dialkylsubstituierten Aminierungsreagentien 14, die Ausbeuten sind jedoch schlechter als bei diesen. Unerwünschte Nebenreaktion ist ebenfalls die Deprotonierung des Aminierungsmittels durch das Carbanion, die offensichtlich direkt am Stickstoffatom (bei 24a) noch leichter erfolgt als in α-Position dazu (bei 14).
Die Verwendung von N,N-Bis-trimethylsilyl-O-arylsulfonylhydroxylaminen (13), die weniger leicht zu deprotonieren sind, als Reagentien zur Darstellung von primären Aminen erfährt durch andere Nebenreaktionen sowie durch die schwierige Herstellung und Handhabung von 13 erhebliche Nachteile. (B 2.2., 2.3., 4.)

8. Unter anderem fanden die Aminierungsreagentien 14 und 24a folgende praktische Anwendungen: Die in unserem Arbeitskreis mit Hilfe der Protonierung gefundenen Mechanismen bei der Reaktion der isomeren Neunring-Anionen 47c und 47t mit Elektrophilen [108,109,110] sind auch im Falle der Aminierung gültig. Bei diesen Versuchen konnte erstmals cis,cis,cis,cis-1-Dimethylamino-cyclononatetraen-2,4,6,8 (49-NMe_2) nachgewiesen werden [112]. (B 3.8.)

9. Durch Umsetzung von Ethinylcupraten (22-Cu) mit 14 sind Inamine zugänglich. Die Ausbeuten liegen zwar nur um 30 Prozent, die Synthese verläuft jedoch im Gegensatz zu den meisten Literaturverfahren in einer Stufe. (B 3.5.)

10. Ebenfalls in einem Schritt können aus Bromcyclopropanen (durch Aminierung der entsprechenden Grignard-Derivate mit 14) Dimethylaminocyclopropane hergestellt werden. Wie wir an einer geeignet substituierten Cyclopropylverbindung zeigen konnten, verläuft diese Reaktion unter weitgehender Konfigurationserhaltung am Dreiring, was gegen die Beteiligung von Radikalen und für einen S_N-Mechanismus am Stickstoffatom des Aminierungsmittels spricht. (B 3.6.)

11. Aus Cyclopentadienyl-lithium (37-Li) und 14e läßt sich das sehr instabile Dimethylamino-cyclopentadien (37-NMe_2) gewinnen. Wie aus den ^{1}H-NMR-Untersuchungen hervorgeht, besitzt es eine Dienaminstruktur. Durch n-Butyllithium wird 37-NMe_2 zu Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (43) deprotoniert, dem unseres Wissens nach ersten aminosubstituierten Cyclopentadienid. Zwei Äquivalente 43 setzen sich mit Eisen-II-chlorid zu dem bis dato ebenfalls noch nicht beschriebenen 1,1'-Bis-dimethylaminoferrocen (44) um. (B 3.7.)

Gerade der Zugang zu dem wohl auch theoretisch interessanten Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (43) unterstreicht den Nutzen der elektrophilen Aminierung von Carbanionen.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Physikalische Meßgeräte

^{1}H-NMR-Spektrometer: Kernresonanzspektrometer EM 360 und A 60 der Firma Varian, soweit nicht anders vermerkt. Alle Signale sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan. Die Angaben zur Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, mc = zentriertes Multiplett. Bei Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian verwendet. Zur Temperaturbestimmung diente die Differenz der chemischen Verschiebungen der Methanolsignale.

IR-Spektrometer: Modell 125 der Firma Perkin-Elmer

Massenspektrometer: AEI 902 der Firma Ass. Electrical Industries

1.2. Analysen, Schmelz- und Siedepunkte

Die C-, H- und N-Analysen wurden von Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz, Institut für Organische Chemie der Universität München, durchgeführt. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

1.3. Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases; Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen

Methylenchlorid, in dem man die Aminierungsmittel herstellte, wurde an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) getrocknet.
Die für die Aminierungsreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt: Diethylether

(Et_2O) wurde an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) vorgetrocknet, vor der jeweiligen Verwendung mit Natrium und Anthracen bis zur Blaufärbung gerührt und im Hochvakuum in das Reaktionsgefäß umkondensiert.

Tetrahydrofuran (THF) wurde über festem KOH aufbewahrt, vor der jeweiligen Verwendung an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) vorgetrocknet, ebenfalls mit Natrium und Anthracen bis zur Blaufärbung gerührt und bei 10^{-3} Torr ins Reaktionsgefäß umkondensiert.

Nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde wurde mit folgender Apparatur weiter gereinigt: BTS-Katalysator der BASF (200 °C), Silicagel, Calciumoxid und Phosphorpentoxid. Die für metallorganische Arbeiten benötigten Glasgeräte wurden auf 10^{-3} Torr evakuiert, mit der leuchtenden Bunsenbrennerflamme ausgeheizt und wieder mit Stickstoff gefüllt.

Das Umfüllen und Zutropfen von metallorganischen Lösungen erfolgte meistens mit Hilfe von "Hamilton Gas-Tight"-Spritzen.

1.4. Reinigung der Amine

Die meisten der dargestellten Amine wurden auf folgende Weise gereinigt: Die etherische Lösung des rohen Amins wurde dreimal mit 2n Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Extrakte mit 2n Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal ausgeethert. Die so erhaltene Etherlösung wurde mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Diese Prozedur wird im Folgenden als "saurer Trennungsgang" bezeichnet.

2. Aminierungsmittel

2.1. Ausgangsverbindungen

2.1.1. Säurechloride

2.1.1.1. Mesitylsulfonylchlorid

Darstellung nach S.G. Cohen und C.H. Wang [50]
Ausbeute 181 g (75 %) (Lit.[50]: 92 %)
Schmp. 53-55 °C (Lit.[50]: 56-57 °C)

2.1.1.2. Diphenylphosphinsäurechlorid

Darstellung nach W.A. Higgins, P.W. Vogel und W.G. Craig [51a] bzw. N. Kreutzkamp und H. Schindler [51b]
Ausbeute 61 g (72 %) (Lit.[51b]: 81 %)
Sdp. 130-131 °C/10^{-3} Torr (Lit.[51b]: 160-162 °C/0.15 Torr)

2.1.1.3. Diphenylthiophosphinsäurechlorid

Darstellung nach W.A. Higgins, P.W. Vogel und W.G. Craig [51a]
Ausbeute 98 g (65 %) (Lit.[51a]: 76 %)
Sdp. 135-137 °C/10^{-3} Torr (Lit.[51a]: 155-160 °C/0.3 Torr)

2.1.2. Hydroxylamine

2.1.2.1. N,N-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (15)

Die Darstellung erfolgte analog einer Organic Syntheses-Vorschrift [52].

170 g (1.68 mol) Butyldimethylamin [54] wurde bei 0 °C mit 190 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 h und 5 h wurde dies wiederholt. Nach 36 h wurde überschüssiges H_2O_2 mit einer Spatelspitze Platinmohr vernichtet, das Platin abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Aminoxid wurde nun im Wasserstrahlvakuum bei 130-170 °C pyrolysiert, wobei das freie Hydroxylamin abdestillierte. Es wurde mit konz. HCl angesäuert und die nach Abrotieren verbleibenden Kristalle über KOH getrocknet und dann aus Isopropanol (nur bis 80 °C erhitzen!) umkristallisiert.
Ausbeute 120 g farblose Nadeln (75 %)
Schmp. 103-106 °C (Zers.) (Lit.[52]: 103-106 °C)

2.1.2.2. N,N-Diethylhydroxylamin

Darstellung nach A.A.R. Sayigh und H. Ulrich [55]
Ausbeute 146 g (35 %) (Lit.[55]: 40 %)
Sdp. 74-77 °C/77 Torr (Lit.[55]: 76 °C/77 Torr)

2.1.2.3. N-Hydroxypiperidin

a) Darstellung nach B.O. Handford et al. [56b]
Ausbeute 69.9 g (70 %) (Lit.[56b]: 55 %)

b) Darstellung analog G. Zinner und W. Kliegel [57]
170 g (2.00 mol) frisch destilliertes Piperidin in 1100 ml H_2O wurden mit 230 ml (2.03 mol) 30 %igem H_2O_2 versetzt und in einem Wasserbad bei Raumtemperatur drei Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde dann mit K_2CO_3 gesättigt (ca. 1000 g) und ausgeethert. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei die Kühlwassertemperatur auf etwa 40 °C gehalten wurde, um ein Verstopfen des Kühlers durch kristallisierendes Produkt zu verhindern. Sdp. 76 °C/12 Torr

Das Präparat wurde aus Pentan umkristallisiert.
Ausbeute 47 g (23 %) farblose Kristalle
Schmp. 36-38 °C (Lit.[56b]: 38-40 °C)

2.1.2.4. N-Hydroxypyrrolidin

Darstellung analog G. Zinner und W. Kliegel [57]
62.5 g (0.90 mol) Pyrrolidin in 250 ml H_2O wurden mit 100 ml 30 %igem H_2O_2 (1.00 mol) versetzt und im Wasserbad bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde mit K_2CO_3 gesättigt und ausgeethert. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.
Ausbeute 17.9 g (25 %)
Sdp. 69-72 °C/15 Torr (Lit.[132]: 65-65.5 °C/12 Torr)

2.1.2.5. N,O-Bis-(trimethylsilyl)-hydroxylamin (23)

Darstellung nach R. West und P. Boudjouk [69]
Ausbeute 97 g (55 %) (Lit.[69]: 71 %)
Sdp. 135-139 °C (Lit.[69]: 137-139 °C)

2.1.2.6. Acethydroximsäureethylester (25)

Darstellung nach J. Houben und E. Schmidt [70]
Ausbeute 5.1 g (64 %) (Lit.[70]: 66 %)
Schmp. 24-26 °C (Lit.[70]: 25-26 °C)

2.1.2.7. N,N-Dibenzylhydroxylamin

Darstellung nach L.W. Jones und M.C. Sneed [73]
Ausbeute 25.9 g (59 %) (Lit.[73]: 60 %)
Schmp. 120 °C (Lit.[73]: 123 °C)

2.1.2.8. Hydroxylamin

Darstellung nach M. Lecher und J. Hofmann [76]
Ausbeute 24.3 g (74 %) (Lit.[76]: 40 %)
Schmp. 33-34 °C (Lit.[76]: 32-35 °C)

2.2. Aminierungsmittel

2.2.1. N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e) [133]

Zu einer Mischung von 9.75 g (100 mmol) N,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid (15), 11.5 g (100 mmol) Methansulfonsäurechlorid und 150 ml CH_2Cl_2 wurde bei -20 °C unter sehr gutem Rühren eine Lösung von 20.2 g (200 mmol) Triethylamin in 50 ml CH_2Cl_2 innerhalb 1 h zugetropft. Danach wurde noch 1 h gerührt, hierauf das Reaktionsgemisch zweimal mit 50 ml Eiswasser geschüttelt, die Wasserphasen zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der dickflüssige Rückstand mit ca. 20 ml Ether versetzt und etwas unlösliches Öl von der Lösung abdekantiert. Bei -30 °C kristallisierte das Präparat in farblosen Nadeln. In den meisten Fällen war ein zweites Umkristallisieren notwendig.
Ausbeute 7.3-8.8 g (53-63 %) (Lit.[133]: 53 %)
Schmp. 31-34 °C (Lit.[133]: 31 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.90 (s;6H,NMe_2), 3.08 (s;3H,SO_2-Me).
MS (70 eV): m/e = 139 (1%,M^+), 123 (36%,MeSO-$ONMe_2^+$),
108 (10%,$OSONMe_2^+$), 44 (100%,NMe_2^+).

2.2.2. N,N-Dimethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (14f)

4.97 g (51.0 mmol) N,N-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (15), in 40 ml Methylenchlorid suspendiert, wurden unter Rühren bei -20 °C mit 11.1 g (110 mmol) Tri-

ethylamin versetzt. Dazu tropfte man unter Rühren innerhalb von 1 h 7.95 g (45.0 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid in 40 ml Methylenchlorid. Es wurde noch 1 h gerührt, dann die Reaktionsmischung zweimal mit je 50 ml Eiswasser geschüttelt, die Wasserphasen zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert und die organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels verblieb ein schwach gelbes Öl, das nach Aufnehmen in Ether und Abdekantieren von Unlöslichem im Trockeneis in farblosen Kristallen ausfiel.
Ausbeute 4.6 g (51 %)
Schmp. 18-19 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.63 (s;6H,NMe_2), 7.33-8.10 (m; 5H,Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 201 (4%,M^+), 185 (1%,M^+-CH_3), 141 (1%,$PhSO_2^+$), 94 (3%), 77 (9%,Ph^+), 60 (100%,$C_2H_6NO^+$), 43 (59%,$CH_3-N=CH_2^+$), 42 (71%,$H_2C=N=CH_2^+$).

Der Versuch der Elementaranalyse scheiterte mehrmals wegen der spontanen Zersetzlichkeit der Verbindung.

2.2.3. N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) [46]

9.95 g (102 mmol) N,N-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (15), 22.3 g (220 mmol) Triethylamin und 19.7 g (90.0 mmol) Mesitylensulfonsäurechlorid wurden bei -18 °C nach der in 2.2.2. angegebenen Vorschrift zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Umkristallisation aus viel Ether lieferte 18.6 g (85 %) farblose Kristalle.
Schmp. 103-104 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.28 (s;3H,para-CH_3), 2.60 (s;12H, ortho-CH_3 und NMe_2), 6.87 (s;2H, meta-H).

MS (70 eV): m/e = 243 (2%,M^+), 227 (5%,M^+-CH_4), 200 (3%,$MesSO_3H^+$), 119 (41%,Mes^+), 91 (100%,$C_7H_7^+$), 44 (66%,NMe_2^+).

2.2.4. N,N-Diethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14b)

Wie in 2.2.2. angegeben, wurden 4.46 g (50.0 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin, 5.57 g (55.0 mmol) Triethylamin und 9.87 g (45.0 mmol) Mesitylensulfonsäurechlorid bei -10 °C umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Ether erbrachte 9.6 g (68 %) farblose Kristalle.
Schmp. 68-69 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.93 (t,J=7Hz;6H,N-CH_2-$\underline{CH_3}$), 2.32 (s;3H,para-CH_3), 2.65 (s;6H,ortho-CH_3), 2.93 (q;J=7Hz,4H,N-$\underline{CH_2}$-CH_3), 6.98 (s;2H,meta-H).
MS (70 eV): m/e = 252 (2%), 240 (2%,$MesSO_3NC_2H_3^+$), 227 (4%,$MesSO_3N{=}CH_2^+$), 200 (23%,$MesSO_3H^+$), 119 (37%,Mes^+), 105 (100%,$C_8H_9^+$), 91 (22%,$C_7H_7^+$).
(MB 37) 271.4 Ber. C 57.54 H 7.80 N 5.16
Gef. C 57.24 H 7.79 N 5.16

2.2.5. N,N-Diethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (14g)

4.46 g (50.0 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin, 5.57 g (55.0 mmol) Triethylamin und 7.95 g (45.0 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid wurden wie in 2.2.2. beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Ether lieferte 3.0 g (28%) farblose Kristalle.
Schmp. 46-47 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.88 (t,J=7Hz;6H,N-CH_2-$\underline{CH_3}$), 2.93 (q,J=7Hz;4H,N-$\underline{CH_2}$-CH_3); 7.23-8.12 (m;5H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 229 (0.1%,M^+), 213 (1%,M^+-CH_4), 198 (8%), 141 (9%,$PhSO_2^+$), 88 (15%,$ONEt_2^+$), 77 (14%,Ph^+), 71 (46%,$C_4H_9N^+$), 56 (100%, $C_3H_6N^+$), 42 (38%,$C_2H_4N^+$).

(MB 40) $C_{10}H_{15}NO_3S$ (229.3) Ber. C 52.38 H 6.59 N 6.11
Gef. C 52.00 H 6.40 N 5.85

2.2.6. N-(O-Mesitylsulfonyl)-hydroxypiperidin (14c)

3.03 g (30.0 mmol) N-Hydroxypiperidin, 3.34 g (33.0 mmol) Triethylamin und 5.90 g (27.0 mmol) Mesitylensulfonsäurechlorid wurden nach der in 2.2.2. angegebenen Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Ether blieben 3.2 g (42 %) farblose Kristalle.

Schmp. 50-51 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00-1.91 (m;6H,$-CH_2-$), 2.35 (s;3H, para-CH_3), 2.69 (s;6H,ortho-CH_3), 2.97-3.41 (m;4H,$-CH_2-$), 6.98 (s;2H, meta-H).

MS (70 eV): m/e = 283 (0.1%,M^+), 200 (2%,$MesSO_3H^+$), 119 (9%,Mes^+), 100 (27%,$C_5H_{10}NO^+$), 83 (77%, $C_5H_9N^+$), 55 (100%,$C_4H_7^+$).

(MB 41) $C_{14}H_{21}NO_3S$ (283.4) Ber. C 59.34 H 7.47 N 4.94
Gef. C 59.42 H 7.31 N 4.90

2.2.7. N-(O-Phenylsulfonyl)-hydroxypiperidin (14h)

4.55 g (45.0 mmol) N-Hydroxypiperidin, 4.96 g (49.0 mmol) Triethylamin und 7.24 g (41.0 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid wurden wie in 2.2.2. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Ether lieferte 5.5 g (55 %) farblose Kristalle.

Schmp. 57-58 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.26-1.86 (m;6H,$-CH_2-$), 2.20-3.26 (m;4H,$-CH_2-$), 6.73-8.10 (m;5H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 223 (26%), 198 (11%,$M^+-C_3H_7$), 141 (14%,$PhSO_2^+$), 99 (4%,$C_5H_9NO^+$), 83 (72%, $C_5H_9N^+$), 77 (28%,Ph^+), 55 (100%,$C_4H_7^+$).

(MB 39) $C_{11}H_{15}NO_3S$ (241.3) Ber. C 54.75 H 6.27 N 5.81
Gef. C 54.44 H 6.29 N 5.57

2.2.8. N-(O-Mesitylsulfonyl)-hydroxypyrrolidin (14d)

4.36 g (50.0 mmol) N-Hydroxypyrrolidin, 5.56 g (55.0 mmol) Triethylamin und 9.84 g (45.0 mmol) Mesitylensulfonsäurechlorid wurden nach 2.2.2. umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisation aus Ether erbrachte 2.3 g (19 %) farblose Kristalle.
Schmp. 23-24 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.68-2.46 (m;4H,$-CH_2-$), 2.25 (s;3H, para-CH_3), 2.60 (s;6H,ortho-CH_3), 2.79-3.76 (m;4H,$-CH_2-$), 6.80 (s;2H, meta-H).
MS (70 eV): m/e = 253 (34%), 238(2%,$M^+-O,-CH_3$), 183 (3%, $MeSO_2^+$), 119 (33%,$Mesityl^+$), 105 (15%, $C_8H_9^+$), 91 (15%,$C_7H_7^+$), 70 (100%,$N(CH_2)_4^+$).
(MB 4) $C_{13}H_{19}NO_3S$ (269.3) Ber. C 57.98 H 7.11 N 5.20
Gef. C 57.87 H 7.39 N 5.26

2.2.9. N,N-(Bis-trimethylsilyl)-O-(tolylsulfonyl)-hydroxylamin (13c)

Darstellung nach F.D. King und D.R.M. Walton [68]
Zu 6.39 g (36.0 mmol) N,O-(Bis-trimethylsilyl)-hydroxylamin (23) in 30 ml Ether gab man bei -20 °C 24.0 ml (36.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan. Die farblose Suspension wurde bei Raumtemperatur 30 min gerührt, dann auf -50 °C gekühlt und mit 6.48 g (34.0 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 20 ml Ether versetzt. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung fast klar. Nach Zugabe von Pentan wurde mit Wasser ausgeschüttelt,

die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und bei Raumtemperatur einrotiert. Nach Umkristallisieren aus Pentan verblieben 8.0 g (70 %) farblose Kristalle.
(Lit.[68]: 56 % für das Mesitylderivat)
Schmp. 48-50 °C (Lit.[68]: keine Angabe)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.13 (s;18H,$SiMe_3$), 2.40 (s;3H,para-CH_3), 7.43 (mc AA'BB';4H,ortho- und meta-H).
IR: 2900 (C-H), 1900, 1600, 1375 und 1360 (S=O), 1257 (Si-Me), 930 cm^{-1} (Si-N-Si).
MS (70 eV, Direkteinlaß): m/e = 331 (3%,M^+), 316 (9%, M^+-CH_3), 301 (22%,M^+-2CH_3), 146 (100%).

2.2.10. N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i)

Nach der in 2.2.2. angegebenen Methode setzte man bei 0 °C 9.67 g (100 mmol) N,N-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (15), 20.3 g (200 mmol) Triethylamin und 23.7 g (100 mmol) Diphenylphosphinsäurechlorid um und arbeitete wie beschrieben auf. Umkristallisieren aus Ether erbrachte 17.7 g (68 %) farblose Kristalle.
Schmp. 129-131 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.78 (s;6H,NMe_2), 7.36-8.18 (m;10H, Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 261 (1%,M^+), 260 (3%), 219 (30%), 217 (100%,M^+-NMe_2), 199 (54%).
(MB 17): $C_{14}H_{16}NO_2P$ (261.3) Ber. C 64.36 H 6.17 N 5.36
Gef. C 64.44 H 6.14 N 5.51

2.2.11. N,N-Dimethyl-O-(diphenylthiophosphinyl)-hydroxylamin (14j)

4.88 g (50.0 mmol) N,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid (15), 11.1 g (110 mmol) Triethylamin und 11.4 g (45.0 mmol) Diphenyl-thiophosphinsäurechlorid wurden bei 0 °C nach der in 2.2.2. angegebenen Methode umge-

setzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Ether resultierten 7.9 g (63 %) farblose Kristalle.
Schmp. 96-98 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.72 (s;6H,-NMe_2), 7.18-8.09 (m;5H, Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 277 (4%,M^+), 234 (42%, PH_2PSOH^+), 217 (30%,Ph_2PS^+), 201 (34%,Ph_2PO^+), 44 (100%,NMe_2^+).
(MB 20a) $C_{14}H_{16}NOPS$ (277.3) Ber. C 60.63 H 5.82 N 5.05
Gef. C 60.74 H 5.96 N 4.77

2.2.12. O-Diphenylphosphinyl-hydroxylamin (24a)

Darstellung nach N. Kreutzkamp und H. Schindler [51b] bzw. M.J.P. Harger [75]
Ausbeute 16.1 g (46 %) (Lit.[75]: 63 %)
Schmp. 129-130 °C (Lit.[75]: > 130 °C)

2.2.13. N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k)

9.75 g (100 mmol) N,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid (15), 20.2 g (200 mmol) Triethylamin und 24.2 g (90.0 mmol) Phosphorsäurediphenylesterchlorid wurden bei 0 °C nach der in 2.2.2. angegebenen Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Ether verblieben 18.9 g (72 %) farblose Kristalle.
Schmp. 46-48 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.83 (s;6H,NMe_2), 7.02-7.30 (m;10H, Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 293 (0.1%,M^+), 277 (0.5%,M^+-CH_4), 250 (2%,$(PhO)_2PO_2H^+$), 94 (5%,$C_6H_6O^+$), 43 (59%,$CH_3N{=}CH_2^+$), 42 (100%,$H_2C{=}N{=}CH_2^+$).
(MB 23) $C_{14}H_{16}NO_4P$ (293.3) Ber. C 57.34 H 5.49 N 4.78
Gef. C 57.18 H 5.35 N 4.58

2.2.14. O-(Diphenylphosphinyl)-acethydroximsäure-ethylester (24)

5.16 g (50.0 mmol) Acethydroximsäureethylester (25), 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin und 11.8 g (50.0 mmol) Diphenylphosphinsäurechlorid wurden bei Raumtemperatur nach der in 2.2.2. angegebenen Vorschrift zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Ether lieferte 12.3 g (81 %) farblose Kristalle.

Schmp. 61-63 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10 (t;J=7Hz;3H,-O-CH_2-CH_3), 2.07 (s;3H,-CH_3), 3.92 (q;J=7Hz;2H,-O-CH_2-CH_3), 7.22-8.08 (m;10H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 303 (75%,M^+), 258 (20%,M^+-EtO), 233 (100%), 217 (85%), 201 (85%).

(MB 18) $C_{16}H_{18}NO_3P$ (303.3) Ber. C 63.36 H 5.98 N 4.62
Gef. C 63.68 H 6.00 N 4.33

2.2.15. N,N-Dibenzyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (44)

Nach der in 2.2.2. angegebenen Vorschrift wurden bei 0 °C 10.6 g (50.0 mmol) N,N-Dibenzylhydroxylamin, 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin und 11.8 g (50.0 mmol) Diphenylphosphinsäurechlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Ether/Petrolether verblieben 9.8 g (47 %) farblose Kristalle.

Schmp. 74-77 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.15 (s;4H,-CH_2-), 7.0-7.83 (m;20H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 395 (35%,$PhCH_2$-NCH_2Ph^+), 352 (1%, $PhCH_2NOP^+$), 91 (100%,$C_7H_7^+$), 86 (49%, $C_3H_3PO^+$).

(MB 22) $C_{26}H_{24}NO_2P$ (413.2) Ber. C 75.53 H 5.84 N 3.38
Gef. C 75.29 H 5.88 N 3.34

3. Elektrophile Aminierungen

3.1. Aminierung von Alkylverbindungen

3.1.1. Trimethylamin ($2\underline{a}$-NMe_2) bzw. Tetramethylammoniumiodid

Zu 2.19 g (9.00 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin ($1\underline{a}$), suspendiert in 20 ml Ether, wurden bei -20 °C 6.18 ml (10.5 mmol) Methyllithium in Ether gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylamin ($2\underline{a}$-NMe_2) in einer geschlossenen Apparatur im Hochvakuum umkondensiert und die klare Lösung 1 h bei Raumtemperatur mit 0.87 ml (14.0 mmol) Methyliodid gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert.
Ausbeute 810 mg (45 %)
Schmp. 320 °C (Authent. Probe: 350 °C)
^{1}H-NMR (D_2O): δ = 3.20 (s) (identisch mit authentischer Probe).

3.1.2. Diethylmethylamin ($2\underline{a}$-NEt_2) bzw. Diethyldimethylammoniumiodid

Nach der in 3.1.1. angegebenen Vorschrift wurden 2.06 g (9.00 mmol) N,N-Diethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin ($1\underline{g}$) mit 6.18 ml (10.5 mmol) Methyllithium in Ether, dann mit 0.87 ml (14.0 mmol) Methyliodid umgesetzt. Nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Aceton resultierten 800 mg (33 %) farblose Kristalle.
Schmp. 293-295 °C (Zers.) (Lit.[134a]: 293 °C; Lit.[134b]: 298-299 °C)
^{1}H-NMR (D_2O): δ = 1.23 (t, $\underline{J}$=7Hz;6H,N-CH_2-$\underline{CH_3}$), 2.88 (s; 6H,N-CH_3), 3.23 (q,$\underline{J}$=7Hz;4H,N-$\underline{CH_2}$-CH_3).

3.1.3. n-Butyldimethylamin (27-NMe_2) bzw. n-Butyltrimethylammoniumiodid

2.43 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) wurden in 30 ml Ether suspendiert und bei -10 °C mit 8.00 ml (12.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch dem sauren Trennungsgang unterworfen. Die resultierende Etherlösung wurde jedoch wegen der Flüchtigkeit von Butyldimethylamin (27-NMe_2) nicht einrotiert sondern 1 h mit 0.93 ml (15.0 mmol) Methyliodid gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert.
Ausbeute 1.1 g (47 %)
Schmp. 227-230 °C (Lit.[135]: 231-232 °C)
^{1}H-NMR (D_2O): δ = 0.72-1.95 (m;7H,CH_3-CH_2-CH_2-), 3.07 (s;9H,-NMe_3), 2.82-3.52 (m;2H,-CH_2N).

Die analog durchgeführte Aminierung mit N,N-Dimethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (14f) ergab bei sonst gleichem Verhalten eine Ausbeute von 33 %.

3.2. Aminierung von Benzylverbindungen

3.2.1. Benzylamin (21-NH_2)

Zu einer Lösung von 1.99 g (6.00 mmol) N,N-(Bistrimethylsilyl)-O-(p-tolylsulfonyl)-hydroxylamin (13c) in 10 ml Ether wurde bei -55 °C eine Grignardlösung aus 1.52 g (12.0 mmol) Benzylchlorid, 0.36 g (15.0 mmol) Magnesium und 15 ml Ether gegeben. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur fiel ein farbloser Niederschlag aus. Es wurde noch 1/2 h gerührt und dann das Reaktionsgemisch dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es verblieben 0.24 g (60 %) farbloses Öl, dessen ^{1}H-NMR- und IR-Daten mit denen einer authentischen Probe Benzylamin übereinstimmten.

3.2.2. Benzyldimethylamin ($\underline{\underline{21}}$-$NMe_2$)

Zu einer Suspension von 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14i}}$) in 30 ml Ether wurde bei 20 °C eine Grignardlösung aus 3.80 g (30.0 mmol) Benzylchlorid, 1.46 g (60.0 mmol) Magnesium und 30 ml Ether gegeben. Das Aminierungsmittel löste sich, nach einigen min fiel ein schmutzig-gelber Niederschlag aus. Es wurde noch 2 h gerührt, dann mit H_2O hydrolysiert, die Magnesiumsalze abfiltriert und mit der Etherphase der saure Trennungsgang durchgeführt. Es verblieben 1.2 g (90 %) farbloses Öl.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.15 (s;6H,NMe_2), 3.35 (s;2H,-CH_2-), 7.18 (mc;5H,Phenyl-H).
Pikrat: Schmp. 94-95 °C (Lit.[137]: 96 °C)

Eine analog durchgeführte Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14a}}$) als Aminierungsmittel ergab 0.83 g (62 %) Benzyldimethylamin ($\underline{\underline{21}}$-$NMe_2$).

3.2.3. N-Benzylpiperidin

Zu einer Grignardlösung aus 0.40 g (16.6 mmol) Magnesium, 2.14 g (16.6 mmol) Benzylchlorid und 10.0 ml Ether gab man bei -20 °C 2.00 g (8.31 mmol) N-(O-Phenylsulfonyl)-hydroxypiperidin ($\underline{\underline{14h}}$), das sich sofort in heftiger Reaktion umsetzte. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es blieben 970 mg (69 %) farbloses Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.27-1.77 (m;6H,Piperidin-H), 2.17-2.52 (m;4H,Piperidin-H), 3.41 (s;2H, Benzyl-CH_2), 7.24 (mc;5H,Aromaten-H).
MS (70 eV): m/e = 175 (66 %,M^+), 174 (71%), 98 (74%,M^+-Ph), 91 (100%,$C_7H_7^+$).
Pikrat: Schmp. 178-179 °C (Lit.[136]: 178-179 °C)

3.2.4. α-Phenyl-benzylamin (30-NH_2)

1.68 g (10.0 mmol) Diphenylmethan in 30 ml THF wurde bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min gab man bei -20 °C zu der tiefroten Lösung 2.33 g (10.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a), wobei die Farbe des Anions nach einigen min verschwand. Nach 2 h Rühren bei -20 °C ließ man auf Raumtemperatur kommen, schüttelte mit Wasser aus und führte den sauren Trennungsgang durch. Es verblieben 0.25 g (14 %) schwach gelbes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.86 (s;2H,NH_2), 5.10 (s;1H,-CH), 7.27 (mc;10H,Phenyl-H).

Das IR-Spektrum war mit dem beschriebenen identisch. [138]

3.2.5. N,N-Dimethyl-α-phenyl-benzylamin (30-NMe_2)

2.52 g (15.0 mmol) Diphenylmethan in 50 ml THF wurden bei 0 °C mit 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt und drei h gerührt. Nun wurden 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin zugegeben, wobei die rote Farbe des Anions in wenigen Sekunden verschwand. Nach 15 min wurde der saure Trennungsgang durchgeführt und die verbleibende Substanz aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 1.83 g (84 %) (vor Umkrist.), 1.30 g (71 %) (nach Umkrist.)

Schmp. 66.5-68 °C (Lit.[78b]: 72 °C)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.10 (s;6H,NMe_2), 3.98 (s;1H,C-H), 7.02-7.33 (m;10H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 211 (40%,M^+), 134 (100 %,$PhCHNMe_2^+$) 118 (8%,$PhCNMe^+$), 44 (4%,NMe_2^+).

3.2.6. α,α-Diphenyl-benzylamin (31-NH_2)

2.44 g (10.0 mmol) Triphenylmethan in 30 ml THF wurden bei 0 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium versetzt. Nach 1 h wurde zu der tiefroten Lösung bei -15 °C 2.33 g (10.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) gegeben, wobei die Farbe des Anions in wenigen min verschwand. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt und durch den sauren Trennungsgang aufgearbeitet. Es resultierten 400 mg (15 %) farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden. (Reinausbeute 300 mg (11 %)).
Schmp. 99-101 °C (Lit.[139]: 102 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.32 (s;2H,NH_2), 7.12 (mc;15H,Phenyl-H).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3360 und 3295 cm^{-1} (NH_2).

3.2.7. N,N-Dimethyl-α,α-diphenyl-benzylamin (31-NMe_2)

2.71 g (11.1 mmol) Triphenylmethan in 50 ml THF wurden bei 0 °C mit 7.40 ml (11.1 mmol) n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach 1 h wurde bei -20 °C 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e) zugegeben, wobei die Farbe des Anions fast sofort verschwand. Nach 15 min wurde durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.
Ausbeute 1.72 g (60 %) (vor Umkrist.), 1.35 g (47 %) (nach Umkrist.)
Schmp. 93 °C (Lit.[78c]: 97 °C)
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.01 (s;6H,NMe_2), 7.01-7.54 (m;15H, Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 287 (5%,M^+), 243 (100%,Ph_3C^+), 210 (7%, $Ph_2CNMe_2^+$), 44 (5%,NMe_2^+).

3.3. Aminierung von Arylverbindungen

3.3.1. Anilin

a) Analog der in 3.2.1. beschriebenen Prozedur wurden 1.99 g (6.00 mmol) N,N-Bis-(trimethylsilyl)-O-(p-tolylsulfonyl)-hydroxylamin (13c) mit einer Grignardlösung aus 2.98 g (19.0 mmol) Brombenzol und 0.49 g (20.0 mmol) Magnesium umgesetzt und aufgearbeitet. Es verblieben 0.22 g (40 %) Anilin, dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe übereinstimmten.

b) Zu einer Grignardlösung aus 2.36 g (15.0 mmol) Brombenzol, 0.36 g (15.0 mmol) Magnesium und 50 ml Ether wurden bei -10 °C 1.98 g (8.50 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) gegeben. Dieses löste sich langsam, während ein feiner, voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h wurde der saure Trennungsgang durchgeführt, wobei von der salzsauren Phase die darin unlösliche Phosphinsäure abfiltriert werden mußte. Es resultierten 300 mg (40 %) Anilin, dessen spektroskopische Daten mit denen der Literatur übereinstimmten.
Benzanilid: Schmp. 159-160 °C (Lit.[140]: 160-161 °C)

3.3.2. 1-Amino-naphthalin (20-NH_2)

Zu einer Grignardlösung aus 3.11 g (15.0 mmol) 1-Bromnaphthalin, 0.36 g (15.0 mmol) Magnesium und 50 ml Ether wurde bei -15 °C 1.98 g (8.50 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) gegeben. Das Aminierungsmittel löste sich mit der Zeit, dabei fiel ein dicker Niederschlag aus. Nach 1 h wurde durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet, wobei die unlösliche Phosphinsäure

von der salzsauren Phase abfiltriert werden mußte. Es blieben 0.2 g (17 %) 1-Amino-naphthalin (2O-NH_2), dessen spektroskopische Daten mit den beschriebenen übereinstimmten.

3.3.3. 1-Dimethylamino-naphthalin (2O-NMe_2)

a) Zu einer Suspension von 2.01 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (14f) in 30 ml Ether wurde bei -10 °C eine Grignardlösung aus 4.97 g (24.0 mmol) 1-Brom-naphthalin, 1.22 g (50.0 mmol) Magnesium und 80 ml Ether getropft, wobei ein ockerfarbener Niederschlag ausfiel. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und dann dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es resultierten 0.60 g (35 %) 1-Dimethylamino-naphthalin (2O-NMe_2), dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe übereinstimmten.

Bei Verwendung von N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) in einem analogen Versuch wurden 0.51 g (30 %) 2O-NMe_2 erhalten.

b) Zu einer Grignardlösung aus 0.53 g (22.0 mmol) Magnesium, 4.14 g (20.0 mmol) 1-Brom-naphthalin und 30 ml Ehter wurde bei -10 °C 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e) gegeben, wobei sich ein dicker, gelber Niederschlag bildete. Nach 30 min Rühren wurde der saure Trennungsgang durchgeführt. Es blieben 0.85 g (50 %) 2O-NMe_2. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen einer Vergleichsprobe überein.

3.4. Aminierung von Allylverbindungen

Die für die folgenden Umsetzungen benötigten Propene wurden freundlicherweise von K. Buckl zur Verfügung

gestellt. [79a)]

3.4.1. 1-Amino-1,2,3-triphenylpropen-2 (Ph-19-NH_2)

2.70 g (10.0 mmol) 1,2,3-Triphenylpropen in 50 ml THF wurden bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 10 min wurde die tiefviolette Lösung bei -10 °C mit 2.33 g (10.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) versetzt, worauf die Farbe des Anions nach einigen min verschwand. Nach 1 h wurde mit Wasser ausgeschüttelt und durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet. Es blieben 300 mg (11 %) schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.93 (s;2H,NH_2), 5.42 (s;1H,Allyl-H), 6.73 (s;1H,Olefin-H), 6.47-7.60 (m;15H,Phenyl-H).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3310 cm^{-1} (d,NH_2).

MS (70 eV): m/e = 285 (13%,M^+), 270 (37%,M^+-NH), 192 (16%), 179 (21%,$PhCH{=}CPh^+$), 178 (21%,$PhC{\equiv}CPh^+$), 106 (84%,$PhCH{=}NH_2^+$), 105 (100%,$PhCH{=}NH^+$).

3.4.2. 1-(N,N-Dimethylamino)-1,2,3-triphenylpropen-2 (Ph-19-NMe_2)

Zu 2.70 g (10.0 mmol) 1,2,3-Triphenylpropen in 20 ml THF wurde bei 20 °C 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan gegeben. Die tiefviolette Lösung wurde noch 10 min gerührt und dann bei -10 °C zu einer Suspension von 2.01 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (14f) getropft, wobei die Farbe des Anions schlagartig verschwand und ein heller Niederschlag ausfiel. Nach Durchführung des sauren Trennungsgangs blieben 0.93 g (35 %) schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.22 und 2.26 (2s;6H,NMe_2, cis und trans), 3.65 und 4.35 (2s;1H,Allyl-H, cis und trans), 6.61-7.50 (m;16H, Olefin-H und Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 313 (4%,M^+), 191 (5%,$Ph_3C_3H^+$), 134 (100%,$PhCHNMe_2^+$), 91 (5%,$C_7H_7^+$).

Pikrat: Schmp. 167-168 °C

(MB 10a) $C_{29}H_{26}N_4O_7$ (542.5) Ber. C 64.20 H 4.83 N 10.33
Gef. C 64.21 H 4.73 N 10.39

Das gleiche Produkt wurde in ganz analogen Versuchen auch mit folgenden Aminierungsmitteln erhalten:

N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a):
Ausbeute 0.95 g (31 %)

N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i):
Ausbeute 1.4 g (44 %)

N,N-Dimethyl-O-(diphenylthiophosphinyl)-hydroxylamin (14j):
Ausbeute 1.3 g (41 %)

N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k):
Ausbeute 1.3 g (41 %)

3.4.3. 1-(N,N-Diethylamino)-1,2,3-triphenylpropen-2 (Ph-19-NEt_2)

Analog der in 3.4.2. beschriebenen Umsetzung wurden 2.00 g (7.40 mmol) 1,2,3-Triphenylpropen mit 4.93 ml (7.40 mmol) n-Butyllithium in Hexan deprotoniert und dann mit 2.00 g (7.40 mmol) N,N-Diethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14b) aminiert. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieb 1.0 g (39 %) schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.68-1.30 (2t, J=7Hz; 6H, N-CH_2-CH_3, cis und trans), 2.38-3.16 (2q, J=7Hz; 4H, N-CH_2-CH_3, cis und trans), 4.31 und 5.10 (2s; 1H, Allyl-H, cis und trans), 6.64-7.55 (m; 16H, Olefin-H und Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 341 (2%, M^+), 255 (40%), 240 (40%), 162 (100%, $PhCH{=}NEt_2^+$), 119 (60%).

Pikrat: Schmp. 138-139 °C

(MB 12) $C_{31}H_{30}N_4O_7$ (570.6) Ber. C 65.25 H 5.30 N 9.82
Gef. C 65.02 H 5.40 N 9.66

3.4.4. 1-Amino-1,3-diphenylpropen-2 (H-19-NH_2)
bzw. 1,3-Diphenyl-propanon-1 (85)

1.96 g (10.0 mmol) 1,3-Diphenylpropen in 50 ml THF wurde bei 20 °C mit 6.67 ml (10.00 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Zu der tiefroten Lösung gab man nach 10 min bei -10 °C 2.33 g (10.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a), worauf die Farbe des Anions langsam verschwand. Nach 1 h wurde die Mischung mit Wasser, dann mit verdünnter HCl ausgeschüttelt. Aus der verbleibenden Etherphase wurde nach Trocknen mit $MgSO_4$ und Einrotieren ein Öl erhalten, das sich bei der Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Säule 10 x 1 cm) in Ether in zwei Komponenten auftrennte. Die erste wurde als 1,3-Diphenylpropen identifiziert, die zweite bestand aus 210 mg (21 %) 1,3-Diphenyl-propanon-1 (85), dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe übereinstimmten.
2,4-Dinitrophenylhydrazon:
Schmp. 183-184 °C (authentische Probe: 183.5-184 °C, Mischschmp. 182-184 °C)

Aus der HCl-Phase wurden nach Neutralisieren mit 2n-NaOH, Ausethern, Trocknen der Etherphase mit $MgSO_4$ und Einrotieren etwa 50 mg eines gelben Öls isoliert, dessen spektroskopische Daten auf 1-Amino-1,3-diphenylpropen-2 (H-19-NH_2) hindeuten, das aber nicht vollständig charakterisiert werden konnte.
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3330 cm^{-1} (d,NH_2).
MS (70 eV): m/e = 209 (24%,M^+), 132 (12%,M^+-Ph), 106 (100%,$PhCH{=}NH_2^+$), 91 (32%,$C_7H_7^+$), 77 (26%,Ph^+).

3.4.5. 1-(N,N-Dimethylamino)-1,3-diphenylpropen-2 (H-19-NMe_2)

1.96 g (10.0 mmol) 1,3-Diphenylpropen in 20 ml THF wurden bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die tiefrote Lösung wurde nach zehn min zu einer Suspension von 2.43 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) in 20 ml Ether bei -10 °C gegeben, wobei die Farbe des Anions sofort verschwand. Nach 30 min wurde durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet. Es blieben 0.86 g (35 %) schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.15 (s;6H,NMe_2), 3.63 (d,J=8Hz;1H, Allyl-H), 6.10 und 6.42 (AB System, J=16Hz;2H,Olefin-H), 6.68-7.55 (m;10H, Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 237 (23%,M^+), 193 (9%,M^+-NMe_2), 160 (31%,M^+-Ph), 134 (100%,$PhCH{=}NMe_2^+$).

Pikrat:Schmp. 173-174 °C

(MB 9a) $C_{23}H_{22}N_4O_7$ (466.5) Ber. C 59.23 H 4.75 N 12.01
Gef. C 59.59 H 4.90 N 12.12

3.4.6. 1-(N,N-Dimethylamino)-2-methyl-1,3-diphenyl-propen-2 (Me-19-NMe_2)

2.10 g (10.0 mmol) 2-Methyl-1,3-diphenylpropen in 20 ml THF wurde bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach 3 h wurde die tiefrote Lösung bei 0 °C zu einer Suspension von 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i) in 40 ml Ether gegeben, wobei unter sofortiger Entfärbung ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 30 min wurde das Gemisch mit Wasser ausgeschüttelt und dann sauer aufgearbeitet. Es blieben 1.1 g (44 % schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.65 und 1.71 (2d,J=2Hz;CH_3,cis und trans), 2.04 (s;6H,NMe_2), 3.33 und 2.92 (2s;1H,Allyl-H,cis und trans), 6.00 und 6.32 (2s;1H,Olefin-H,cis und

trans, 6.62-7.02 (m;10H,Phenyl-H).

MS (70eV): m/e = 251 (38%,M^+), 236 (4%,M^+-Me), 204 (14%, M^+-NMe_2), 174 (8%,M^+-Ph), 134 (100%, $PhCH{=}NMe_2^+$).

Pikrat: Schmp. 160-165 °C

(MB 21) $C_{24}H_{24}N_4O_7$ (480.8) Ber. C 60.00 H 5.04 N 11.66
Gef. C 59.48 H 5.14 N 11.17

Die analoge Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenylthiophosphinyl)-hydroxylamin (14j) erbrachte eine Ausbeute von 31 %.

3.4.7. 1-(N,N-Dimethylamino)-1,3-diphenyl-2-isopropyl-propen-2 (iPr-19-NMe_2)

2.36 g (10.0 mmol) 1,3-Diphenyl-2-isopropylpropen in 25 ml THF wurde bei -10 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan und 1.50 ml (16.8 mmol) Tetramethylethylendiamin umgesetzt. Nach 3 h wurde die tiefrote Lösung bei 0 °C zu einer Suspension von 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i) in 40 ml Ether gegeben, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach 1 h wurde mit Wasser ausgeschüttelt und der saure Trennungsgang durchgeführt. Es blieb 1.0 g (36 %) schwach-gelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.45-1.28 (2dd,J = 6.5Hz;6H,$(CH_3)_2CH$-, cis und trans), 2.12 und 2.18 (2s;6H, NMe_2,cis und trans), 2.85 (mc;1H, $(CH_3)_2CH$), 3.55 und 4.18 (2s;1H,Allyl-H, cis und trans), 6.48 (s;0.5H,Olefin-H), 6.95-7.42 (m;10.5H,Olefin-H und Phenyl-H).

MS (70eV): m/e = 279 (16%,M^+), 264 (3%,M^+-CH_3); 234 (20%,M^+-$HNMe_2$), 134 (100%,$PhCH{=}NMe_2^+$).

Pikrat: Schmp. 177-178 °C

(MB 22) $C_{26}H_{28}N_4O_7$ (508.5) Ber. C 61.41 H 5.55 N 11.02
Gef. C 61.44 H 5.68 N 10.82

Die analoge Aminierung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenyl-thiophosphinyl)-hydroxylamin (14j) ergab 22 % Ausbeute.

3.4.8. 1-(N,N-Dimethylamino)-2-t-butyl-1,3-diphenyl-propen-2 (tBu-19-NMe_2)

2.50 g (10.0 mmol) 2-t-Butyl-1,3-diphenylpropen in 25 ml THF wurden bei -10 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyl-lithium und 1.50 ml (16.8 mmol) Tetramethylethylendiamin umgesetzt. Nach 22 h wurde die tiefrote Lösung bei -10 °C zu einer Suspension von 2.43 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) gegeben, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach 1 h wurde mit Wasser ausgeschüttelt und der saure Trennungsgang durchgeführt. Es blieben 0.86 g (31 %) schwachgelbes Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.02 (s;9H,t-Bu), 2.10 (s;6H,NMe_2), 4.20 (s;1H,Allyl-H), 6.42 (s;1H,Olefin-H), 6.55-7.15 (m;10H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 293 (14%,M^+), 278 (4%,M^+-CH_3), 248 (3%, M^+-HNMe_2), 236 (2%,$M^+-C_4H_9$), 202 (1%, $M^+-C_7H_7$), 192 (7%,$PhC_3H_2Ph^+$), 159 (5%, $PhC_2H-C_4H_9^+$), 134 (100%,$PhCH{=}NMe_2^+$), 91 (9%,$C_7H_7^+$), 77 (2%,Ph^+), 57(11%,$C_4H_9^+$).

Pikrat: Schmp. 180-182 °C

(MB 8) $C_{27}H_{30}N_4O_7$ (522.6) Ber. C 62.06 H 5.79 N 10.72
Gef. C 61.86 H 5.67 N 10.59

Analoge Umsetzungen mit N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i), bzw. N,N-Dimethyl-O-(diphenylthio-phosphinyl)-hydroxylamin (14j) ergaben in beiden Fällen 22 % Ausbeute.

3.5. Aminierung von Acetyliden

3.5.1. Phenylacetonitril (Ph-$\underline{\underline{86}}$)

1.02 g (10.0 mmol) Phenylacetylen in 30 ml THF wurde bei -20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach 30 min wurde 0.49 g (5.00 mmol) CuCl zugegeben. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur entstand eine klare, grünliche Lösung. Diese wurde bei -20 °C mit 2.33 g (10.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{24a}}$) versetzt, worauf sich eine dicke gelbe Suspension bildete, die noch 90 min bei 20 °C gerührt wurde. Nach Zugabe von Ether und Absaugen des Niederschlags wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert und der Rückstand destilliert. Bei 123 - 126 °C/10^{-3} Torr gingen 0.44 g (38 %) farbloses Öl über.

Die spektroskopischen Daten waren mit denen einer authentischen Probe identisch.

3.5.2. 1-(N,N-Dimethylamino)-2-phenylethin (Ph-$\underline{\underline{22}}$-$NMe_2$)

1.53 g (15.0 mmol) Phenylacetylen in 40 ml THF wurden bei -25 °C mit 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min wurden 0.69 g CuCl zugegeben. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur entstand eine fast klare, gelbgrüne Lösung. Zu dieser gab man bei -25 °C 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14e}}$). Es wurde 10 min bei -25 °C, dann 1 h bei 20 °C gerührt, wobei ein dicker gelber Niederschlag ausfiel. Nun wurde bei 0 °C im Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen, es wurden 30 ml Pentan zugegeben und der Niederschlag unter N_2 abgefrittet. Nach Abziehen des Pentans bei -10 °C im Hochvakuum wurde der Rückstand destilliert. Bei 40 - 41 °C bei 10^{-3} Torr

gingen 0.40 g (28 %) farbloses, widerlich riechendes Öl über.
^{1}H-NMR- und IR-Spektren waren mit den in Lit.[141] angegebenen identisch.
MS (70 eV): m/e = 145 (100%,M^+), 130 (11%,M^+-CH_3), 89 (69%,$C_7H_5^+$).

Das Inamin Ph-≡≡-NMe_2 wurde in 30 ml THF gelöst und mit 20 ml 2n HCl 30 min gerührt, das Reaktionsgemisch dann fünfmal mit wenig Ether extrahiert, die Etherphase mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Der aus Ether umkristallisierte Rückstand wurde als Phenylessigsäure-N,N-dimethylamid identifiziert.
Schmp. 38-39 °C (Lit.[142]: 43.5 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.85 (s;6H,NMe_2), 3.63 (s;2H,$-CH_2-$), 7.13-7.80 (m;5H,Phenyl-H).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm^{-1} (C=O).
MS (70 eV): m/e = 163 (22%,M^+), 102 (100%), 72 (61%, $OCNMe_2^+$).

Wurde bei der Aminierung von Phenylacetylen in einem sonst identischen Versuch statt CuCl CuI verwendet, sank die Ausbeute an Inamin auf 10 %. Daneben konnte 1,4-Diphenyl-butadiin-1,3 (≡≡) isoliert werden. Es fiel aus der letztlich erhaltenen Pentanlösung des Inamins Ph-≡≡-NMe_2 beim Einengen in schmutzig-weißen Kristallen aus. Diese wurden abgesaugt, in 20 ml Ether/Pentan 1:3 gelöst und die Lösung 10 min mit etwas neutralem Al_2O_3 digeriert. Nach Abfiltrieren und Einrotieren der Lösung wurde der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Es blieben 250 mg (16 %) farblose Kristalle.
Schmp. 83-86 °C (Lit.[143]: 87-88 °C)
MS (70 eV): m/e = 202 (100%,M^+).

3.5.3. Oxidation von Phenylacetylen mit Jod

1.53 g (15.0 mmol) Phenylacetylen, 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan und 0.69 g (7.00 mmol) CuCl wurden wie in 3.5.2. umgesetzt. Zu der Reaktionsmischung gab man bei -20 °C 3.81 g (15.0 mmol) Jod und ließ dann auf Raumtemperatur kommen. Nach 1 h wurde mit Wasser versetzt und ausgeethert, die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Die verbleibende gelbliche Kristallmasse wurde in 20 ml Ether/Pentan (1:3) gelöst und 10 min mit neutralem Al_2O_3 digeriert. Nach Filtrieren und Einrotieren der Lösung sowie Umkristallisieren des Produktes aus Ether fiel 1,4-Diphenylbutadiin (32) in farblosen Kristallen an.
Ausbeute 1.16 g (76 %)
Schmp. 84-86 °C (Lit.[143]: 87-88 °C)

3.5.4. 1-(N,N-Dimethylamino)-hexin-1 (n-Bu-22-NMe_2)

Analog der in 3.5.2. angegebenen Vorschrift wurden 1.23 g (15.0 mmol) 1-Hexin, 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium, 0.69 g (7.00 mmol) CuCl und 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e) umgesetzt und aufgearbeitet. Bei 24 °C/10^{-3} Torr destillierten 0.45 g (36 %) farbloses Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.67-1.05 (m;3H,$-CH_3$), 1.14-1.63 (m;4H,$-CH_2-CH_2-$), 2.04-2.35 (m;2H, $-C\equiv C-\underline{CH_2}-$), 2.60 (s;6H,$NMe_2$).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2270 und 2230 cm^{-1} ($-C\equiv C-$).
MS (70 eV): m/e = 125 (71%,M^+), 124 (83%,M^+-H), 110 (18%,M^+-CH_3), 96 (16%,$M^+-C_2H_5$), 82 (100%,$M^+-C_3H_7$), 68 (23%,$M^+-C_4H_9$), 43 (27%,$CH_3-N{=}CH_2^+$).

Wie in 3.5.2. beschrieben, wurde das Inamin n-Bu-22-NMe_2 zu n-Hexansäure-N,N-dimethylamid umgesetzt, dessen spektroskopische Daten mit einer aus n-Hexansäurechlorid

und Dimethylamin hergestellten Vergleichsprobe identisch waren.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.70-1.05 (m;3H,$-CH_3$), 1.13-1.82 (m;6H,$-CH_2-CH_2-CH_2-$), 2.15-2.45 (m;2H,$-\underline{CH_2}-CO$), 2.93 (s;6H,NMe_2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm^{-1} (C=O).

MS (70 eV): m/e = 143 (17%,M^+), 114 (7%,$M^+-C_2H_5$), 100 (16%,$M^+-C_3H_7$), 87 (100 %,$H_2C{=}COHNMe_2^+$).

3.5.5. 1-(N,N-Dimethylamino)-3,3-dimethyl-butin-1 (t-Bu-$\underline{\underline{2}}$-$NMe_2$)

Nach der in 3.5.2. angegebenen Verfahrensweise wurden 1.23 g (15.0 mmol) 3,3-Dimethylbutin-1, 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium, 0.69 g (7.00 mmol) CuCl und 1.39 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14}}$e) umgesetzt und aufgearbeitet. Bei 22 °C/1 Torr destillierten 0.35 g (28 %) farbloses Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.17 (s;9H,t-Bu), 2.60 (s;6H,NMe_2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2245 und 2225 cm^{-1} (-C≡C-).

MS (70 eV): m/e = 125 (42%,M^+), 110 (100%,M^+-CH_3), 95 (11%,M^+-2CH_3), 80 (13%,M^+-3CH_3), 57 (13%,t-Bu^+).

Wie in 3.5.2. beschrieben, wurde das Inamin t-Bu-$\underline{\underline{2}}$-$NMe_2$ zu 3,3-Dimethyl-butansäure-N,N-dimethylamid umgesetzt, dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe identisch waren.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.03 (s;9H,t-Bu), 2.23 (s;2H,$-CH_2-$), 2.95 (s;6H,NMe_2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm^{-1} (C=O).

MS (70 eV): m/e = 143 (16%,M^+), 86 (33%,$M^+-C_4H_9$), 57 (100%,$C_4H_9^+$), 44 (41%,NMe_2^+).

3.6. Aminierung von Cyclopropylverbindungen

3.6.1. 1-(N,N-Dimethylamino)-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (18-NMe_2)

Eine Grignardlösung aus 2.46 g (9.0 mmol) 1-Brom-cis, trans-2,3-diphenylcyclopropan (18-Br), 0.24 g (10.0 mmol) Magnesium und 70 ml Ether wurde bei -10 °C zu einer Suspension von 1.49 g (6.10 mmol) N,N-Dimethyl-O-mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) in 20 ml THF gegeben. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und über Nacht rühren. Nach saurer Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Ether/Pentan wurden 790 mg (47 %) farblose Kristalle erhalten.
Schmp. 66-68 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.20 (s;6H,NMe_2), 2.08-2.58 (m;3H, Dreiring-H), 7.03-7.54 (m;10H,Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 237 (35%,M^+), 222 (20%,M^+-CH_3), 160 (100%,M^+-Ph), 146 (40%,$PhCH{=}C{=}NMe_2^+$), 115 (71%,$PhC_3H_2^+$).
(MB15) $C_{17}H_{19}N$ (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90
Gef. C 85.71 H 7.86 N 5.84

1-Brom-cis-trans-2,3-diphenylcyclopropan (18-Br) wurde nach der Vorschrift von D. Schneider [144] synthetisiert. Das hierfür benötigte 1,1-Dibrom-trans-2,3-diphenylcyclopropan stellte Herr D. Schneider freundlicherweise zur Verfügung.
Ausbeute 4.1 g (75%) (Lit.[144]: 82-89%)
Schmp. 79-80 °C (Lit.[144]: 83-84 °C)

3.6.2. r-1-(N,N-Dimethylamino)-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (33-NMe_2)

Zu einer Grignardlösung aus 2.11 g (10.0 mmol) r-1-Brom-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (33-Br), 0.24 g (10.00 mmol) Magnesium und 60 ml Ether wurde bei 0 °C 1.11 g (8.00 mmol)

N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e) gegeben. Nach 1 h bei 20 °C wurde der saure Trennungsgang durchgeführt. Es blieben 0.26 g (30 %) schwachgelbes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.67 (s;3H,CH_3), 0.55-1.20 (m;2H, $-CH_2-$), 1.88-2.18 (m;1H,PhC<u>H</u>-), 2.34 (s;6H,NMe_2), 7.08 (mc;5H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 175 (84%,M^+), 174 (22%), 161 (38%, $PhCH=CMeNMe_2^+$), 160 (49%,M^+-CH_3), 131 (41%,M^+-NMe_2), 98 (14%,M^+-Ph), 84 (100%,$C_3H_4NMe_2^+$).

Pikrat: Schmp. 150-152 °C (Zers.)

(MB 31a) $C_{18}H_{20}O_7N_4$ (404.4) Ber. C 53.46 H 4.99 N 13.86
Gef. C 53.28 H 4.98 N 14.07

r-1-Brom-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (33-Br) wurde freundlicherweise von H. Wintermayr [94] zur Verfügung gestellt.

3.7. Aminierung von Cyclopentadienylverbindungen

3.7.1. 9-N,N-Dimethylaminofluoren (38-NMe_2)

1.66 g (10.0 mmol) Fluoren in 20 ml THF wurden bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die tieforange Lösung gab man nach 15 min bei 0 °C zu einer Suspension von 2.93 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k) in 30 ml Ether, wobei sich die Lösung sofort entfärbte. Nach 1 h wurde das Gemisch dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es resultierten 1.6 g (75 %) farbloses Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.17 (s;6H,NMe_2), 4.60 (s;1H,9-H), 6.68-7.68 (m;8H,Aromaten-H).

Pikrat: Schmp. 202-203 °C (Lit.[145]: 203-204 °C).

Die analoge Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) erbrachte 61 % Ausbeute.

3.7.2. 1H-1-(N,N-Dimethylamino)-inden (39a-NMe_2) und 3H-1-(N,N-Dimethylamino)-inden (39b-NMe_2)

1.16 g (10.0 mmol) Inden in 20 ml THF wurden bei 20 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min wurde die gelbe Lösung bei 0 °C zu einer Suspension von 2.43 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) gegeben, wobei die gelbe Farbe sofort verschwand. Nach 1 h wurde das Gemisch dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es blieben 0.91 g (57 %) schwachgelbes Öl. Es enthielt laut NMR-Spektrum 39a-NMe_2 und 39b-NMe_2 im Verhältnis 3:1. Die beiden Isomeren wurden im Gemisch spektroskopiert und charakterisiert.

^{1}H-NMR (CCl_4):

39a-NMe_2: δ = 2.16 (s;6H,NMe_2), 4.18 (s;1H,H^1), 6.53 (AB-System in 4d aufgespalten, J_{AB}=5Hz, J=2Hz;2H,H^2 und H^3), 6.83-7.73 (m;4H, Aromaten-H).

39b-NMe_2: δ = 2.65 (s;6H,NMe_2), 3.13 (d,J=2Hz;2H,H^3), 5.32 (t,J=2Hz;1H,H^2), 6.83-7.73 (m;4H, Aromaten-H).

0.70 g (4.5 mmol) des Isomerengemisches wurden in 30 ml Ether gelöst, mit 0.50 ml (8.1 mmol) Methyliodid versetzt und 16 h am Rückfluß gekocht. Es bildete sich ein schmutzig-weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wurde.

(MB 11) $C_{12}H_{16}IN$ (301.2) Ber. C 47.86 H 5.36 N 4.65
Gef. C 47.56 H 5.54 N 4.54

3.7.3. 1-Amino-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-2,4 (40-NH_2)

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien-2,4 wurde nach J.E. Bercaw und R. Threlkel [146] hergestellt.
Ausbeute 7.4 g (44 %) (Lit.[146]: 75 %)

Sdp. 47-53 °C/8 Torr (Lit.[146]: 55-60 °C/13.5 Torr
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 (d,J=7.5Hz;3H,CH_3 an C^1), 1.79 (mc;12H,CH_3 an C^2-C^5), 4.2 (t, J=7.5Hz;1H,H an C^1).

0.94 g (7.50 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 50 ml THF wurden bei 0 °C mit 5.00 ml (7.50 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt [147]. Nach 30 min wurden ebenfalls bei 0 °C 1.75 g (7.50 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) zugegeben. Dieses löste sich langsam, danach fiel ein dicker Niederschlag aus. Nach 1 h wurde das Gemisch mit Wasser ausgeschüttelt und dann sauer aufgearbeitet. Es blieben 400 mg (35 %) schwachgelbes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.98 (s;3H,CH_3 an C^1), 1.33 (s;2H, NH_2), 1.69 (s;12H,CH_3 an C^2-C^5).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3320 (d,NH_2), 2960, 2915, 2855, 1440, 1375 cm^{-1}.

MS (70 eV): m/e = 151 (65%,M^+), 136 (100%,M^+-CH_3), 121 (22%,M^+-$2CH_3$), 98 (15%,$C_6H_{10}NH_2^+$).

Pikrat: Schmp. 163-165 °C (Zers.)

(MB 35) $C_{16}H_{20}N_4O_7$ (380.4) Ber. C 50.52 H 5.30 N 14.73
Gef. C 50.48 H 5.14 N 14.43

Eine analoge Umsetzung mit N,N-(Bistrimethylsilyl)-O-(p-tolylsulfonyl)-hydroxylamin (13c) ergab eine Ausbeute von 10 %.

3.7.4. 1-(N,N-Dimethylamino)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-2,4 (40-NMe_2)

4.93 ml (7.40 mmol) n-Butyllithium in Hexan wurden in 40 ml Ether vorgelegt. Dazu gab man bei 0 °C 1.01 g (7.40 mmol) Pentamethylcyclopentadien, wobei nach einigen min ein geleeartiger Niederschlag entstand [147].

Diese Mischung wurde nach 30 min mit 2.17 g (7.40 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxy-phosphoryl)-hydroxylamin (14k) versetzt. Das Gelee verschwand, dafür bildete sich ein dicker kristalliner Niederschlag. Nach 1 h bei 20 °C wurde das Gemisch sauer aufgearbeitet.
Es verblieben 0.50 g (40 %) farbloses Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10 (s;3H,CH_3 an C^1), 1.62 (s;12H, CH_3 an C^2-C^5), 2.18 (s;6H,NMe_2).
MS (70 eV): m/e = 179 (65 %,M^+), 164 (100%,M^+-CH_3), 149 (10%,M^+-2CH_3), 134 (55%,M^+-3CH_3), 119 (45%,M^+-4CH_3).
Pikrat: Schmp. 172-174 °C
(MB 27) $C_{18}H_{24}N_4O_7$ (408.4) Ber. C 52.94 H 5.92 N 13.72
Gef. C 52.86 H 5.76 N 13.45

Die analoge Aminierung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenyl-phosphinyl)-hydroxylamin (14i) ergab eine Ausbeute von 31 %.

3.7.5. 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadien-1,3 (37-NMe_2)

20.0 ml (30.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan wurden in 30 ml THF vorgelegt. Dazu gab man bei -30 °C 2.47 ml (30.0 mmol) Cyclopentadien. Es entstand eine trübe Lösung, die nach 15 min mit 4.18 g (30.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin (14e), gelöst in 12 ml THF, versetzt wurde, wobei sie sich leicht gelblich verfärbte. Nach 1 h wurde bei -20 °C im Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 30 ml auf -30 °C gekühltem Pentan versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag entstand, der bei -30 °C abgefrittet wurde. Von der verbliebenen klaren Lösung wurde bei -30 °C im Hochvakuum das Pentan abgezogen; letzte Spuren protonhaltiger Lösungsmittel konnten durch

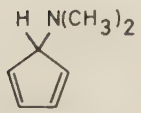
zweimaliges Einengen mit je 0.5 ml $CDCl_3$ entfernt werden, falls dies zum Aufnehmen von NMR-Spektren nötig war. Es resultierten 1.4 g (43 %) gelbliches Öl $\underline{\underline{37}}$-$NMe_2$, das sich bei Berührung mit Wasser oder Luft sowie auch bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter Luftausschluß unter Rotfärbung zersetzt. Bei -30 °C ist es einige h haltbar.

Die analoge Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14}}$k) lieferte 41 % Ausbeute.

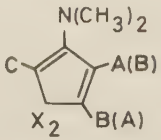
MS (70 eV, direkter Einlaß):
m/e = 109 (100 %,M^+), 108 (43%), 94 (39%,M^+-CH_3), 58 (57%,$Me_2N{=}CH_2^+$), 44 (74%,NMe_2^+).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 2.90 (s;6H,NMe_2), 3.15 (m;2H,CH_2), 5.12 (mc;1H,H^2), 5.77 (mc;1H,H^4), 6.57 (mc;1H,H^3).

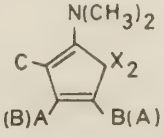
Dieses Spektrum wurde auf einem Varian XL-100-NMR-Spektrometer in Fourier-Transform-Technik aufgenommen. Die Zuordnung der Struktur zu den drei möglichen (I, II, III) erfolgte durch das ^{1}H-NMR-Spektrum.



I



II



III

Da der Olefinbereich drei Multipletts von gleicher Intensität zeigte, konnte die symmetrische Struktur I sofort ausgeschlossen werden.

Mit Hilfe des automatischen Computer-Programms "DAVINS" [98] wurde das Spektrum als $ABCX_2$-System analysiert, was allerdings sowohl auf Struktur II als auch auf Struktur III paßt. Unter Zugrundelegung der Kopplungskonstanten von Cyclopentadien [148] sowie unter Berücksichtigung des möglichen Störeinflusses der NMe_2-Gruppe wurden folgende Kopplungskonstanten als Ausgangsbasis gewählt: J_{AB} = +5 Hz und J = 1.5 Hz für die fünf anderen Kopplungen mit allen 32 Vorzeichenkombinationen.

Es ergaben sich fünf Lösungen, von denen die mit dem experimentellen Spektrum am besten übereinstimmende auch den besten %R-Wert [98], nämlich 4.2, hatte. Diese Lösung wiederum ließ zehn Kombinationen von Kopplungskonstanten zu:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
J_{AB}	5.61	5.61	5.61	5.61	5.61	5.62	5.62	5.62	5.62	5.61
J_{AC}	2.28	2.28	2.28	2.28	-2.28	-2.28	-2.28	-2.28	-2.28	-2.28
J_{AX}	1.72	1.72	-1.72	-1.72	-1.72	-1.71	1.71	1.71	-1.72	1.72
J_{BC}	1.49	1.49	1.49	1.49	-1.49	-1.49	-1.49	-1.49	-1.49	-1.49
J_{BX}	-1.97	-1.97	1.97	1.97	1.97	-1.96	1.96	-1.97	-1.97	-1.97
J_{CX}	0.24	-0.25	0.25	-0.25	-0.23	0.23	-0.23	0.23	0.23	-0.23

Die Auswahl der "richtigen" Kombination sowie die Entscheidung für eine der beiden verbleibenden Strukturen (II oder III) geschah nach folgenden Überlegungen: Ausgehend von den Werten für Cyclopentadien sollten J_{AC} und J_{BC} positiv sein, wodurch die Kombinationen e - j ausscheiden. Für die restlichen vier ist J_{CX} klein, was für Struktur III spricht, da bei Struktur II J_{CX} von vergleichbarer Größe mit J_{AX} oder J_{BX} (1.72 oder 1.97) sein

sollte. Der kleine Betrag von J_{CX} deutet auf eine Kopplung über mehrere Bindungen hin, was ja bei Struktur III gegeben ist.

Die Zuordnung der Protonen A und B bzw. B und A erfolgte ebenfalls durch Vergleich mit Cyclopentadien. Die nicht eingeklammerten Zeichen A und B scheinen die Verhältnisse richtig wiederzugeben, da in diesem Fall die vicinale Kopplung J_{BX} = 1.97 Hz und die Kopplung über vier Bindungen J_{AX} = -1.72 Hz ist.
Die einzig möglichen Kombinationen sind also c und d. Nur das Vorzeichen von J_{CX} ist noch nicht bestimmt.

Aus der Analyse des Spektrums ergaben sich somit folgende Werte:

ν_A = 6.4576 ppm, ν_B = 5.6840 ppm, ν_C = 5.0253 ppm,
J_{AB} = 5.58 Hz, J_{AC} = 2.28 Hz, J_{AX} = -1.66 Hz,
J_{BC} = 1.45 Hz, J_{BX} = 1.99 Hz, $|J_{CX}|$ = 0.33 Hz.

3.7.6. Folgeprodukte von 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadien-1,3 ($\underline{37}$-NMe_2)

3.7.6.1. Cyclopent-3-en-1-on ($\underline{41}$)

0.50 g (4.60 mmol) 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadien-1,3 ($\underline{37}$-NMe_2) in 20 ml Ether wurden bei -20 °C mit 10 ml Pufferlösung (1n-H_3PO_4, 1.5n-NaH_2PO_4, pH 2.0) versetzt und nach Wegnahme des Kühlbades 15 min gerührt. Dann wurde abgetrennt, die Wasserphase fünfmal ausgeethert, die Etherphase mit $MgSO_4$ getrocknet und bei 5-10 °C einrotiert. Es blieben 0.25 g (65 %) Cyclopent-3-en-1-on ($\underline{41}$), dessen spektroskopische Daten mit den beschriebenen übereinstimmten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.80 (mc;4H,Allyl-H), 6.00 (mc;2H, Olefin-H) [101]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} (C=O), 1710 cm^{-1} (C=O von Cyclopent-2-en-1-on) ($\underline{42}$) [100,102].

3.7.6.2. 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadienyl-lithium (43)

1.35 g (12.4 mmol) frisch hergestelltes 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadien-1,3 (37-NMe_2) in 10 ml THF wurden bei -30 °C mit 10.0 ml (15.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt, wobei innerhalb von 2 min ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h Rühren bei -30 °C wurde der Niederschlag bei Raumtemperatur unter N_2 abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei verdunkelte sich die Farbe des Produkts etwas. Man erhielt 1.32 g (93 %) ockerfarbenes Pulver (43), das sich an der Luft sofort unter Rauchen zersetzt, bei Luftausschluß jedoch bei 0 °C wochenlang haltbar ist.

Zers.P. > 160 °C

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 2.40 (s;6H,NMe_2), 4.90 (mc, AA'BB'-System; 4H, Ring-H).

3.7.6.3. 1,1'-Bis(N,N-dimethylamino)-ferrocen (44)

Zu einer Suspension von 0.50 g (4.00 mmol) wasserfreiem Eisen-II-chlorid (hergestellt durch Erhitzen von $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ im Hochvakuum) in 10 ml THF wurde innerhalb von 5 min eine Lösung von 0.95 g (8.30 mmol) 1-(N,N-Dimethylamino)-cyclopentadienyl-lithium (43) in 10 ml THF getropft. Es entstand eine klare, braune Lösung. Nach 1 h bei -30 °C und 1 h bei Raumtemperatur gab man 30 ml Wasser zu, schüttelte die Mischung viermal mit Benzol aus, trocknete die Benzolphasen mit $MgSO_4$ und rotierte sie ein, worauf ein braunes, leicht bewegliches Öl zurückblieb. Dieses kristallisierte nach Lösen in 5 ml Pentan und Abfiltrieren von einer rußartigen Verunreinigung bei -78 °C in orangefarbenen Nadeln (44), die abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet wurden.

Schmp. 65-66 °C
Ausbeute 0.61 g (55 %)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.95 (mc,AA'BB'-System;8H,Ring-H),
2.55 (s;12H,NMe_2).
MS (70 eV): m/e = 272 (100 %, M^+), 229 (86%,M^+-CH_3NCH_2),
186 (14%,M^+-$2CH_3NCH_2$), 121 (10%,$C_5H_5Fe^+$),
108 (18%,$C_4H_7Fe^+$).
(MB 38) $C_{14}H_{20}FeN_2$ (272.2) Ber. C 61.78 H 7.41 N 10.29
Gef. C 61.80 H 7.35 N 10.15

3.8. Aminierung und Alkylierung von Cyclononatetraenylanionen

3.8.1. Ausgangsverbindungen

Das für die folgenden Umsetzungen benötigte anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien-2,4,6 (48-Cl) wurde nach Katz und Garrat synthetisiert. Man erhielt 9.6 g (49 %) (Lit.[149]: 68 %) gelbgrünes Öl vom Sdp. 32 °C/10^{-3} Torr, dessen ^{1}H-NMR-Daten mit den beschriebenen übereinstimmten.

cis,cis,cis,cis-Cyclononatetraenyl-kalium (47c) [108]

2.00 g (51.1 mmol) kleingeschnittenes Kalium wurden in 30 ml THF vorgelegt. Dazu gab man bei 20 °C 1.10 g (7.20 mmol) anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien-2,4,6 (48-Cl) und rührte die sich dunkelrot färbende Mischung 48 h lang. Dann wurde unter N_2 von Kalium und KCl abgefrittet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Lösung zeigte im Aromatenbereich nur bei 7.46 ppm das scharfe Singulett des all-cis-Anions.

trans,cis,cis,cis-Cyclononatetraenyl-natrium (47t) [108]

2.00 g (87.0 mmol) kleingeschnittenes Natrium wurde in 30 ml THF vorgelegt. Dazu gab man 1.10 g (7.20 mmol) anti-9-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien-2,4,6 (48-Cl)

und rührte bei Raumtemperatur 12 bis 14 h. Danach wurde unter N_2 von Natrium und NaCl abgefrittet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte neben dem Singulett des all-cis-Anions bei 7.46 ppm folgende Signale: dd bei 7.42 ppm und mc bei 6.89 ppm, zwei der Signale des trans-Anions. Die Integration ergab ein Verhältnis von all-cis- zu trans-Anion von 1:3.

Der für die Alkylierungen benötigte Essigsäure-(α-brombenzyl)-ester (56) wurde nach M. Neuenschwander [150] hergestellt.
Ausbeute 10.1 g (74 %) (Lit.[150]: 99 %)
Schmp. 14-15 °C (Lit. 15.5-16.5 °C)

3.8.2. Aminierungen

3.8.2.1. cis-1H-1-Amino-3a,7a-dihydroinden (50-NH_2)

Zu einer Lösung von 7.20 mmol all-cis-Cyclononatetraenylkalium (47c) in THF gab man bei -30 °C 1.61 g (6.90 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) und rührte das Gemisch 1 h bei -30 °C, dann 2 h bei 20 °C, wobei sich das Aminierungsmittel löste und mit der Zeit ein dicker Niederschlag ausfiel. Der saure Trennungsgang lieferte 0.15 g (16 %) gelbes Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.05 (s;2H,NH_2), 2.30-2.73 (m;1H,H^1), 3.43-3.93 (m;2H,H^{3a} und H^{7a}), 5.24-6.01 (m;6H,Olefin-H).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3320 cm^{-1} (d,NH_2).
MS (70 eV): m/e = 133 (83%,M^+), 132 (100 %, M^+-H), 131 (8%), 130 (17%), 118 (27%), 117 (63%), 116 (39%), 115 (63 %), 91 (29%).

3.8.2.2. cis-1H-1-(N,N-Dimethylamino)-3a,7a-dihydroinden ($\underline{\underline{50}}$-$NMe_2$)

1.70 g (7.00 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14a}}$) wurden in 5 ml THF suspendiert und bei 0 °C mit einer Lösung von 7.20 mmol all-cis-Cyclononatetraenyl-kalium ($\underline{\underline{47c}}$) in THF versetzt. Das Aminierungsmittel löste sich, dann fiel ein heller Niederschlag aus. Nach 30 min wurde das Gemisch sauer aufgearbeitet. Es blieben 0.50 g (44 %) gelbes Öl, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum mit dem in der Literatur beschriebenen identisch war [113].

3.8.2.3. cis-cis-cis-cis-1-(N,N-Dimethylamino)-cyclononatetraen-2,4,6,8 ($\underline{\underline{49}}$-$NMe_2$)

Zu einer Lösung von 7.20 mmol all-cis-Cyclononatetraenylkalium ($\underline{\underline{47c}}$) in THF gab man bei -30 °C 2.11 g (7.20 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14k}}$). Beim langsamen Erwärmen wurde bei -15 °C die Farbe des Gemisches heller, bei -10 °C bildete sich ein schmutzig-weißer Niederschlag. Die Aufarbeitung erfolgte bei möglichst tiefer Temperatur, um ein Isomerisieren des Produktes zum Dihydroindenderivat $\underline{\underline{50}}$-$NMe_2$ zu verhindern; Luftausschluß war jedoch nicht notwendig. Glasgeräte und organische Lösungsmittel wurden auf -15 °C gekühlt, verdünnte HCl und NaOH auf -5°C. Unter diesen Vorkehrungen wurde in möglichst zügiger Arbeitsweise mit dem Reaktionsgemisch der saure Trennungsgang durchgeführt. Das Lösungsmittel der letztlich erhaltenen Lösung wurde bei -30 °C im Hochvakuum abgezogen. Es blieben 0.45 g (40 %) gelbes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 2.27 (s;6H,NMe_2), 3.86 (mc; 1H,H^1), 5.17-6.10 (m;8H,H^2-H^9).

3.8.2.4. anti-9-N,N-Dimethylamino-bicyclo[6.1.0]nonatrien-2,4,6 (55-NMe_2) im Gemisch mit all-cis-1-(N,N-Dimethylamino)-cyclononatetraen-2,4,6,8 (49-NMe_2) [113]

7.20 mmol eines 1:3-Gemisches von all-cis- und trans-Cyclononatetraenyl-natrium (47c,t) in THF wurden bei -45 °C mit 2.11 g (7.20 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxy-phosphoryl)-hydroxylamin (14k) versetzt. Die dunkle Farbe der Lösung verblaßte sofort, und es fiel ein heller Niederschlag aus. Nach 30 min bei -30 °C wurde wie in 3.8.2.3. aufgearbeitet. Es blieb ein gelbes Öl, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum die Signale des Produktes von 3.8.2.3., 49-NMe_2, und die des Bicyclus, 55-NMe_2, die mit den in der Literatur beschriebenen identisch waren, enthielt. Das Verhältnis beider Produkte war laut NMR-Integration etwa 1:1, die Gesamtausbeute betrug 41 %. Der Versuch, die beiden Amine durch Tieftemperatur-chromatographie an Aluminiumoxid sowie an Florisil zu trennen, scheiterte.

3.8.3. Alkylierungen mit Essigsäure-(α-brom-benzyl)-ester (56)

3.8.3.1. 1-(α-Acetoxybenzyl)-cyclonona-2,4,6,8-tetraen (49-R) bzw. cis-1H-1-(α-Acetoxybenzyl)-3a,7a-dihydroinden (50-R)

Zu 1.47 g (6.40 mmol) Essigsäure-(α-brom-benzyl)-ester (56) in 20 ml Ether wurde bei -50 °C durch einen kühlbaren Tropftrichter eine Lösung von 7.20 mmol all-cis-Cyclo-nonatetraenyl-kalium (47c) getropft. Die Temperatur im Tropftrichter betrug nicht weniger als -35 °C, da sonst das Salz auskristallisierte. Nach dem Zutropfen wurde die dunkelbraune Mischung langsam erwärmt, wo-bei bei -15 °C die Farbe sich plötzlich aufhellte und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Bei dieser Tempe-ratur zog man nun im Hochvakuum das Lösungsmittel ab, versetzte den Rückstand mit kaltem Pentan und frittete

bei -30 °C von dem entstandenen Niederschlag ab. Nach Abziehen des Pentans im Hochvakuum wurde das verbliebene braune Öl bei -30 °C mit Pentan/Ether 9:1 an Kieselgel (Säule 30 x 2 cm) chromatographiert. Die mit diesem Gemisch eluierbare Fraktion, ein gelbes Öl, bestand im wesentlichen aus dem Acetoxybenzyl-dihydroinden 50-R. Da jedoch die Intensität der Olefin-H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum größer war als dieser Verbindung entsprechend, wurde angenommen, daß noch etwas Primärprodukt, nämlich das Cyclononatetraenderivat, 49-R, vorhanden war.

Ausbeute 710 mg (42 %)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 2.07 (s;3H,OOC-CH_3), 3.05 (mc;2H,Allyl-H), 5.27-6.05 (m;6.7H,Olefin-H), 7.17-7.45 (m;5H,Phenyl-H).

3.8.3.2. anti-9-(α-Acetoxybenzyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (55-R) im Gemisch mit Acetoxybenzyl-dihydroinden (50-R)

1.47 g (6.40 mmol) Essigsäure-(α-brom-benzyl)-ester (56) und 7.20 mmol eines 1:3-Gemisches von all-cis-Cyclononatetraenyl-natrium (47c) und trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenyl-natrium (47t) in THF wurden, wie in 3.8.3.1. beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Unterschiedlich war hier, daß schon bei -50 °C eine deutliche Reaktion erfolgte. Es resultierten 780 mg (46%) gelbes Öl, das laut NMR-Spektrum neben den Produkten von 3.8.3.1., 49-R und 50-R, auch das Bicyclo[6.1.0]nonatrienderivat (55-R) enthielt, dessen Signale mit den Literaturwerten [111] übereinstimmten. Das Verhältnis der Produkte betrug laut NMR-Integration etwa 2 : 3.

3.9. Aminierung von α-Sulfonylcarbanionen

3.9.1. 2-(N,N-Dimethylamino)-1-(phenylsulfonyl)-ethan (63)

Methylphenylsulfon (62) wurde nach Boeseken und van Ockenburg [151] hergestellt und nach Field und Settlage [152] aufgearbeitet.

Ausbeute 100 g (64 %) (keine Lit.-Angabe)
Schmp. 84.5-86.5 °C (CCl_4) (Lit.[152]: 87-88 °C

4.69 g (30.0 mmol) Methylphenylsulfon (62) in 70 ml THF wurden bei 0 °C mit 20.0 ml (30.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Zu der trüben Lösung gab man nach 30 min bei -30 °C 2.97 g (30.0 mmol) Kupfer-I-chlorid und ließ wieder auf Raumtemperatur kommen. Die fast klare, grünliche Lösung setzte man bei 0 °C mit 4.40 g (15.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k) um. Nach 15 h Rühren bei 20 °C wurde mit Wasser hydrolysiert, der grüne Niederschlag abgesaugt und das Filtrat durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet. Zur sauberen Abtrennung war hierbei statt Ether Methylenchlorid notwendig.
Es resultierten 0.70 g (22 %) gelbes Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.13 (s;6H,NMe_2), 2.97 (mc,A_2B_2;4H, $-CH_2-CH_2-$), 7.27-7.98 (m;5H,Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 213 (6%,M^+), 141 (3%,$PhSO_2^+$), 77 (10%, Ph^+), 71 (67%,$H_2C{=}CH{-}NMe_2^+$), 58 (100%, $H_2C{=}NMe_2^+$).
Methoiodid: Schmp. 175.5-176 °C (Ethanol)
(MB 33) $C_{11}H_{18}JNO_2S$ (355.2) Ber. C 37.19 H 5.11 N 3.94
Gef. C 37.26 H 5.29 N 3.97

Wurde in einem analogen Versuch statt Kupfer-I-chlorid Kupfer-I-iodid verwendet, sank die Ausbeute an Aminie-

rungsprodukt (63) auf 0.3g (9 %). Es konnten jedoch die Oxidationsprodukte Diphenylsulfon (65) und 1,2-Bis-(phenylsulfonyl)-ethan (64) isoliert und charakterisiert werden. Dazu wurde das Produktgemisch in Ether gelöst, die Lösung zum Abtrennen des Aminierungsproduktes mit 2n HCl geschüttelt und nach dem Trocknen vorsichtig eingeengt. Dabei fielen die Oxidationsprodukte aus, die verbleibende Lösung enthielt noch Methylphenylsulfon (62). Die Kupplungsprodukte wurden durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren aus Benzol getrennt, wobei 1,2-Bis-(phenylsulfonyl)-ethan (64) die leichter lösliche Komponente darstellte. Bedingt durch die ähnlichen Eigenschaften der beiden Verbindungen konnte nur die letztere rein erhalten werden.

1.2-Bis-(phenylsulfonyl)-ethan (64): farblose Nadeln
Schmp. 173-176 °C (Lit.[153]: 179.5-180 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.38 (s;4H,-CH_2-), 7.43-7.93 (m;10H, Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 310 (1%,M^+), 169 (5%,$PhSO_2CH_2CH_2^+$), 141 (90%, $PhSO_2^+$), 115 (25%,$PhSO^+$), 77 (100%,Ph^+).

Diphenyldisulfon (65) (verunreinigt mit Bis-(phenylsulfonyl)-ethan) (64):
MS (70 eV): m/e = 282 (1%,M^+), 250 (2%,$PhSOSOPh^+$), 234 (1%,$PhSSOPh^+$), 218 (26%,$PhSSPh^+$), 141 (90%,$PhSO_2^+$), 125 (25%,$PhSO^+$), 77 (100%,Ph^+).

3.9.2. 2-(N,N-Dimethylamino)-1,2-diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-ethan (60)

a) Darstellung

2.32 g (10.0 mmol) Benzyl-phenylsulfon (57) in 70 ml THF wurden bei 0 °C mit 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Dazu gab man nach 45 min bei gleicher Temperatur 1.47 g (5.00 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxy-phosphoryl)-hydroxylamin (14k), wobei nach wenigen min das in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Produkt ausfiel. Es wurde abgesaugt und mit Wasser, THF und Ether gewaschen. Aus den organischen Phasen konnte nach Abtrennen vom Wasser, Trocknen mit $MgSO_4$ und Abrotieren noch ein kleiner Teil gewonnen werden. Das gesamte Rohprodukt wurde in 120 ml siedendem CH_2Cl_2 gelöst und mit 30 ml Pentan versetzt. Es fiel beim Abkühlen in farblosen Kristallen aus.

Ausbeute 2.3 g (28 %)

Schmp. 190-193 °C

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, aufgenommen mit Varian XL 100, FT-Methode): δ = 1.88 (s;6H,NMe_2), 4.68 (AB-System,J_{AB}=11Hz;2H,-CH-CH-), 7.02-7.22 (m;15H,Phenyl-H).

MS (70 eV): m/e = 365 (0.5%,M^+), 224 (2%,$PhCH_2$-C(PH)=NMe_2^+), 180 (3%,Ph-CH=CH-Ph^+), 134 (100%,Ph-CH=NMe_2^+), 118 (2%,Ph-C≡C-NMe^+).

(MB 30a) $C_{22}H_{23}NO_2S$ Ber. C 72.30 H 6.34 N 3.83
Gef. C 72.08 H 6.36 N 3.63

Benzyl-phenylsulfon (57) wurde nach Julia und Uguen [154] hergestellt.

Ausbeute 57g (81 %) (Lit.[154]: 78 %)

Schmp. 146-148 °C (Lit.[154]: 148-149 °C)

b) Umsetzung zu 1-Deutero-2-N,N-dimethylamino-1,2-diphenyl-1-phenylsulfonyl-ethan (60-D)

1.10 g (3.01 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)-1,2-diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-ethan (60) in 30 ml THF wurden bei 0 °C mit 3.00 ml (4.50 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Zu der gelben Lösung gab man nach 1 h 2.00 ml D_2O, trennte ab, extrahierte mit Methylenchlorid und rotierte die organische Phase nach Trocknen mit $MgSO_4$ ein. Die verbliebene farblose Kristallmasse wurde wie in 3.9.2.a) umkristallisiert, wonach 1.03 g (93 %) farblose Kristalle resultierten.
Schmp. 191-193 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, Varian XL-100, CW-Methode):
δ = 1.88 (s;6H,NMe_2), 4.64 (s;1H,-CH-), 7.00-7.48 (m;15H,Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 366 (1%,M^+), 225 (2%,M^+-$PhSO_2$), 181 (7%,$PhCD{=}CHPh^+$), 180 (6%,$PhCD{=}CPh^+$), 134 (100 %, $PhCHNMe_2^+$).

c) Reduktion zu 1-N,N-Dimethylamino-1,2-diphenylethan (61)

1.83 g (5.00 mmol) 60 in 30 ml absolutem Ethanol wurden bei 20 °C 22 h mit 8.00 g (18.9 mmol) $NaHg_2$ [155] gerührt. Dabei bildete sich Quecksilber sowie ein farbloser Niederschlag. Es wurde abfiltriert, die Lösung in 150 ml H_2O eingegossen, sodann ausgeethert, die Etherphase mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Es blieben 0.23 g (21 %) schwachgelbes Öl.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.23 (s;6H,NMe_2), 3.20 (m,A_2B;3H, $-CH_2-CH-$), 6.87-7.27 (m;10H,Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 225 (85%,M^+), 180 (48%,$PhCHCH-Ph^+$), 134 (100%,$PhCH{=}NMe_2^+$).
Pikrat: Schmp. 156-158 °C (Lit. [156]: 156-157 °C)

3.10. Aminierung von Esterenolaten

Die für die folgenden Versuche benötigten Carbonylverbindungen wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Gompper zur Verfügung gestellt.

3.10.1. 2-(N,N-Dimethylamino)-malonsäuredimethylester (68-NMe_2)

Zu einer Suspension von 0.31 g (10.0 mmol) Natriumhydrid (80 %ig) in 10 ml THF wurden bei 0 °C 1.32 g (10.0 mmol) Malonsäuredimethylester (68) gegeben und der entweichende Wasserstoff volumetrisch gemessen. Nach beendeter Gasentwicklung gab man 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenyl-phosphinyl)-hydroxylamin (14i) zu. Das Aminierungsmittel ging in Lösung, dann fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt und durch sauren Trennungsgang aufgearbeitet. Es blieben 790 mg (46 %) farbloses Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.36 (s;6H,NMe_2), 3.73 (s;6H,O-CH_3), 3.75 (s;1H,CH).

MS (70 eV): m/e = 175 (8%,M^+), 116 (100 %,MeO_2C-$CHNMe_2^+$), 44 (8%,NMe_2^+).

Pikrolonat: Schmp. 156-158 °C.

(MB 25) $C_{17}H_{21}N_5O_9$ (439.4) Ber. C 46.47 H 4.81 N 15.93
Gef. C 46.67 H 5.20 N 15.63

Styphnat: Schmp. 131-132 °C

(MB 26) $C_{13}H_{16}N_4O_{12}$ (420.3) Ber. C 37.15 H 3.83 N 13.33
Gef. C 37.05 H 3.85 N 12.78

Die analoge Aminierung mit N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k) ergab 20 % Ausbeute.

3.10.2. 2-(N,N-Dimethylamino)-malonsäurediethylester ($\underline{\underline{68a}}$-$NMe_2$)

Nach der in 3.10.1. angegebenen Vorschrift wurden 0.31 g (10.0 mmol) Natriumhydrid (80 %ig), 1.60 g (10.0 mmol) Malonsäurediethylester und 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14i}}$) umgesetzt und aufgearbeitet. Es resultierten 780 mg (39 %) farbloses Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.30 (t,$\underline{J}$=7Hz;6H,-O-CH_2-$\underline{CH}_3$), 2.50 (s;6H,NMe_2), 4.04 (s;1H,CH), 4.27 (q,$\underline{J}$=7Hz;4H,-O-$\underline{CH}_2$-CH_3).

MS (70 eV): m/e = 203 (11%,M^+), 130 (100%,EtO_2C-$CHNMe_2^+$), 102 (47%,HOOC-$CHNMe_2^+$).

Styphnat: Schmp. 94-96 °C

(MB 29) $C_{15}H_{20}N_4O_{12}$ (448.3) Ber. C 40.18 H 4.50 N 12.50
Gef. C 40.12 H 4.64 N 12.21

Die entsprechende Umsetzung mit N,N-Dimethyl-O-(methylsulfonyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14e}}$) lieferte $\underline{\underline{68a}}$-$NMe_2$ in 32 proz. Ausbeute.

3.10.3. 2-(N,N-Dimethylamino)-2-ethyl-malonsäurediethylester ($\underline{\underline{69}}$-$NMe_2$)

0.39 g (16.0 mmol) Natriumhydrid, 2.50 g (13.3 mmol) 2-Ethyl-malonsäurediethylester ($\underline{\underline{69}}$) und 3.40 g (13.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14i}}$) wurden nach der in 3.10.1. beschriebenen Methode umgesetzt und aufgearbeitet. Es blieben 1.75 g (57 %) farbloses Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.92 (t,$\underline{J}$=7Hz;3H,-CH_2-$\underline{CH}_3$), 1.29 (t,$\underline{J}$=7Hz;6H,-O-CH_2-$\underline{CH}_3$), 2.30 (q,$\underline{J}$=7Hz;2H,-$\underline{CH}_2$-CH_3), 2.37 (s;6H,NMe_2), 4.25 (q,$\underline{J}$=7Hz;4H,-O-$\underline{CH}_2$-CH_3).

Ms (70 eV): m/e = 231 (4%,M^+), 202 (3%,$M^+-C_2H_5$), 158 (100%,$M^+-COOC_2H_5$), 44 (22%,NMe_2^+).
Pikrat: Schmp. 89-90 °C
(MB 20) $C_{17}H_{24}N_4O_{11}$ (460.4) Ber. C 44.35 H 5.25 N 12.17
Gef. C 44.54 H 5.51 N 12.03

3.10.4. 2-Cyan-2-(N,N-dimethylamino)-phenylessigsäureethylester (17-NMe_2)

Eine Suspension von 0.29 g (12.0 mmol) Natriumhydrid in 10 ml THF wurde bei 0 °C mit 2.08 g (11.0 mmol) 2-Cyan-phenylessigsäureethylester (17) versetzt. Die Wasserstoffentwicklung war nach 30 s beendet. Die entstandene Lösung wurde bei 20 °C zu einer Suspension von 2.68 g (11.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(mesitylsulfonyl)-hydroxylamin (14a) in 10 ml THF gegeben, wobei sich das Aminierungsmittel löste. Nach einigen min fiel ein farbloser Niederschlag aus, der nach Rühren über Nacht abgesaugt wurde. Nach Einrotieren der Lösung destillierte das Produkt bei 90-95 °C im Hochvakuum als farbloses Öl über.
Ausbeute 2.4 g (95 %)
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.17 (t,J=7Hz;3H,-O-CH_2-CH_3), 2.23 (s;6H,NMe_2), 4.14 (q,J=7Hz;2H, -O-CH_2-CH_3), 7.15-7.75 (m;Phenyl-H).
MS (70 eV): m/e = 232 (1%,M^+), 217 (1%,M^+-CH_3), 206 (1%,M^+-CN), 159 (100%,$M^+-COOC_2H_5$), 77 (2%,Ph^+).

3.10.5. 2-Amino-2-cyan-phenylessigsäureethylester (17-NH_2) bzw. 2-Amino-phenylessigsäurenitril (87)

300 mg (12.5 mmol) Natriumhydrid, suspendiert in 30 ml THF, wurden bei 0 °C mit 2.46 g (13.0 mmol) 2-Cyan-phenylessigsäureethylester (17) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung (ca. 1 min) gab man zu der klaren Lösung bei -20 °C 2.80 g (12.0 mmol) O-(Diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (24a) und rührte die Suspension bei 25 °C 90 min lang. Das Gemisch wurde dann mit Ether

versetzt, mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Das verbleibende Öl wurde als 2-Cyan-2-amino-phenylessigsäureethylester (17-NH_2) identifiziert, allerdings noch verunreinigt mit etwa 20 % Ausgangsester 17, der jedoch ohne Zersetzung des Produktes nicht zu entfernen war.
Ausbeute (aus NMR-Integration) 75 %
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.17 (t,J=7Hz;3H,-O-CH_2-CH_3)
2.48 (s;2H,NH_2), 4.15 (q,J=7Hz;2H,
-O-CH_2-CH_3), 7.26-7.68 (m;5H,Phenyl-H).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3550 cm^{-1} (d;NH_2).
MS (70 eV): m/e = 204 (0.1%,M^+), 131 (100 %,PhC(CN)=NH_2^+),
104 (94%,Ph-C≡N-H^+).

1.8 g des Gemisches aus 17-NH_2 und 17 wurden in Ether gelöst und mit 2n HCl 4 h lang gerührt. Dann wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mit 2n NaOH alkalisch gemacht und ausgeethert. Nach Trocknen und Einrotieren der Etherlösung blieben farblose Kristalle, die aus Pentan umkristallisiert und als 2-Amino-phenylessigsäurenitril (87) identifiziert wurden.
Ausbeute 0.30 g (30 %)
Schmp. 52-53 °C (Lit.[157]: 55 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.88 (s;2H,NH_2), 4.86 (s;1H,CH),
7.25-7.62 (m;5H,Phenyl-H).
IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 3395, 3325, 3060, 3025, 1605, 1495, 1450,
935 cm^{-1}.
MS (70 eV): m/e = 132 (55%,M^+), 131 (56%,M^+-H), 105 (78%,
PhCHNH^+), 104 (100%,Ph-C≡NH^+).

3.11. Aminierung von Esterenolaten durch Phasentransferkatalyse

3.11.1. 2-(N,N-Dimethylamino)-malonsäurediethylester (68-NMe_2)

Ein Gemisch aus 1.60 g (10.0 mmol) Malonsäurediethylester (68a), 1.47 g (5.00 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxy-

phosphoryl)-hydroxylamin (14k), 10 ml Methylenchlorid, 10 ml 40 % NaOH und 1.69 g (5.00 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat wurde bei 25 °C 30 min mit dem Vibromischer gerührt. Die organische Phase wurde dann nach Abtrennen und Einrotieren mit wenig Ether versetzt, wobei sich ein gelbliches Öl abschied. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, filtriert und dem sauren Trennungsgang unterworfen. Es blieben 0.12 g (11 %) farbloses Öl, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum mit dem im Versuch 3.10.2. beschriebenen identisch war.

3.11.2. 2-Cyan-2-(N,N-Dimethylamino)-phenylessigsäureethylester (17-NMe_2)

Nach der in 3.11.1. angegebenen Methode wurden 1.89 g (10.0 mmol) 2-Cyan-phenylessigsäureethylester (17), 1.47 g (5.00 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenoxyphosphoryl)-hydroxylamin (14k), 10 ml Methylenchlorid, 10 ml 40 % NaOH und 1.69 g (5.00 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat umgesetzt und aufgearbeitet.

Es resultierten 0.12 g (10 %) farbloses Öl, dessen ^{1}H-NMR- und Massenspektrum mit dem im Versuch 3.10.4. angegebenen übereinstimmten.

3.12. Aminierung der Anionen von Hydrazonen und Iminen

3.12.1. Allgemeines

Die hier verwendeten N,N-Dimethylhydrazone wurden nach E.J. Corey und D. Enders [129] aus dem jeweiligen Keton und N,N-Dimethylhydrazin hergestellt.
Achtung: N,N-Dimethylhydrazin ist karzinogen und aufgrund seines niedrigen Siedepunktes besonders gefährlich. Sein MAK-Wert ist 0.1 ppm. Es wurde nur in einem gut ziehenden Abzug und mit Einweghandschuhen gehandhabt. Alle benützten Geräte und Gefäße wurden mit $KMnO_4$-Lösung gereinigt.

Cyclohexanon-dimethylhydrazon (82a)
Farbloses Öl, Ausbeute 12.4 g (79 %) (Lit.[129]: 100 %)
Sdp. 74 °C/20 Torr (keine Lit.-Angabe)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.50-1.65 (m;10H,Cyclohexyl-H), 2.45 (s;6H,NMe_2).

Pentanon-3-dimethylhydrazon (82b)
Farbloses Öl, Ausbeute 10.4 g (78 %) (keine Lit.-Angabe)
Sdp. 72 °C (keine Lit.-Angabe)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.07 (t,J=7Hz;6H,-CH_2-CH_3), 2.25 (q,J=7Hz;2H,-CH_2-CH_3,cis oder trans), 2.40 (s;6H,NMe_2), 2.45 (q,J=7Hz;2H, -CH_2-CH_3,trans oder cis).

Die Imine wurden nach C. Hansch [131] aus dem jeweiligen Keton und o-Toluidin unter der Katalyse von wasserfreiem $ZnCl_2$ hergestellt.

Cyclohexanon-ortho-tolylimin (83a)
Schwachgelbes Öl, Ausbeute 90 g(53 %) (Lit.[131]: 81 %)
Sdp. 138 °C/12 Torr (Lit.[131]: 124-126 °C/5 Torr)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.48-1.90 (m;10H,Cyclohexyl-H), 2.0 (s;3H,ortho-Tolyl-CH_3), 6.25-7.15 (m;4H,Aromaten-H).

Pentanon-3-ortho-tolylimin (83b)
Farbloses Öl, Ausbeute 38 g (57 %) (keine Lit.-Angabe)
Sdp. 110 °C/10 Torr (keine Lit.-Angabe)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.96 (t,J=7.5Hz;3H,-CH_2-CH_3,cis oder trans), 1.22 (t,J=7.5Hz;3H, -CH_2-CH_3,trans oder cis), 2.02 (s;3H, ortho-Tolyl-CH_3), 2.07 (q,J=7.5Hz;2H, -CH_2-CH_3,cis oder trans), 2.46 (q,J= 7.5Hz;2H,-CH_2-CH_3,trans oder cis), 6.38-7.27 (m;4H,Aromaten-H).

Propiophenon-ortho-tolylimin (83c)
Gelbe Kristalle, Ausbeute 41 g (41 %) (keine Lit.-Angabe)
Schmp. 68 °C (keine Lit.-Angabe)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.02 (t,J=8Hz;3H,-CH_2-CH_3), 2.08 (s;3H,ortho-Tolyl-CH_3), 2.60 (q,J=8Hz;2H,-CH_2-CH_3), 6.48-8.10 (m;9H, Aromaten-H).

Sämtliche in den folgenden Versuchen dargestellten Aminierungsprodukte konnten nur im Gemisch mit dem jeweiligen Ausgangs-Hydrazon bzw. -Imin erhalten werden. Alle Spektren wurden von den Gemischen aufgenommen, es werden jedoch nur mehr die Daten der aminierten Verbindungen angegeben. Die Ausbeuten wurden über die NMR-Integration berechnet.

3.12.2. 2-(N,N-Dimethylamino)-cyclohexanon-dimethyl-hydrazon (82a-NMe_2)

Zu 1.01 g (10.0 mmol) N,N-Diisopropylamin in 30 ml THF gab man bei 0 °C 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan. Diese Lösung wurde ebenfalls bei 0 °C mit 1.40 g (10.0 mmol) Cyclohexanon-dimethylhydrazon (82a) versetzt, worauf sie sich orange färbte. Nach 2 h gab man dazu 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin (14i). Nach weiteren 2 h wurde mit Wasser hydrolysiert und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Es blieb ein gelbes Öl, das neben dem Produkt (82a-NMe_2) noch Ausgangshydrazon (82a) enthielt.
Ausbeute (laut NMR-Integration) 55 %
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.40-1.90 (m;Cyclohexyl-H), 2.18 (s;NMe_2), 2.43 (s;=N-NMe_2).
MS (70 eV): m/e = 183 (15%,M^+), 139 (90%,M^+-NMe_2), 125 (15%,M^+-N-NMe_2), 44 (70%,NMe_2^+).

3.12.3. 2-N,N-Dimethylamino-pentan-3-on-dimethylhydrazon ($\underline{\underline{8}}\underline{\underline{2}}\underline{b}$-$NMe_2$)

Wie in 3.12.2. beschrieben, wurden 1.01 g (10.0 mmol) Diisopropylamin, 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan, 1.28 g (10.0 mmol) Pentan-3-on-dimethylhydrazon ($\underline{\underline{8}}\underline{\underline{2}}\underline{b}$) und 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14}}\underline{\underline{i}}$) umgesetzt und aufgearbeitet. Es blieb ein gelbes Öl, ein Gemisch aus $\underline{\underline{8}}\underline{\underline{2}}\underline{b}$-$NMe_2$ und $\underline{\underline{8}}\underline{\underline{2}}\underline{b}$.
Ausbeute (laut NMR-Integration) 52 %
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.83-1.42 (m;-$\underset{|}{\overset{|}{C}}$-$\underline{CH_3}$), 2.13 und 2.28 (2s;$NMe_2$,cis und trans), 2.43 und 2.48 (2s;N-NMe_2,cis und trans), 2.08-3.08 (m;-$\underline{CH_2}$-CH_3 und $\underline{CH}$-CH_3).
MS (70 eV): m/e = 171 (5%,M^+), 127 (30%,M^+-NMe_2), 84 (20 %,$C_3H_4NMe_2^+$), 72 (80%,$MeCHNMe_2^+$), 44 (100%,NMe_2^+).

3.12.4. 2-(N,N-Dimethylamino)-cyclohexanon-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{8}}\underline{\underline{3}}\underline{a}$-$NMe_2$)

Gemäß 3.12.2. wurden 1.01 g (10.0 mmol) N,N-Diisopropylamin, 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan, 1.87 g (10.0 mmol) Cyclohexanon-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{8}}\underline{\underline{3}}\underline{a}$) und 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14}}\underline{\underline{i}}$) umgesetzt und aufgearbeitet. Das resultierende gelbe Öl war ein Gemisch aus $\underline{\underline{8}}\underline{\underline{3}}\underline{a}$-$NMe_2$ und $\underline{\underline{8}}\underline{\underline{3}}\underline{a}$.
Ausbeute (laut NMR-Integration) 47 %
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.32-2.63 (m;Cyclohexyl-H), 2.03 (s;ortho-CH_3), 2.24 und 2.38 (2s;NMe_2, cis und trans), 6.25-7.15 (m;Aromaten-H).
MS (70 eV): m/e = 230 (2%,M^+), 144 (100 %,ortho-Tol-$NC_3H_3^+$), 131 (15%), 130 (15%), 44 (10%,NMe_2^+).

3.12.5. 2-(N,N-Dimethylamino)-pentan-3-on-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{83b}}$-$NMe_2$)

Analog Versuch 3.12.2. wurden 1.01 g (10.0 mmol) N,N-Diisopropylamin, 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan, 1.75 g (10.0 mmol) Pentan-3-on-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{83b}}$) und 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14i}}$) umgesetzt und aufgearbeitet. Das resultierende gelbe Öl war ein Gemisch aus $\underline{\underline{83b}}$-$NMe_2$ und $\underline{\underline{83b}}$.

Ausbeute (laut NMR-Integration) 49 %

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.76-1.43 (m;-$\underline{C}$-$\underline{CH_3}$), 2.07 (s;ortho-CH_3), 2.23 (s;NMe_2), 1.77-2.60 (m;-$\underline{CH_2}$- und -$\underline{CH}$-).

MS (70 eV): m/e = 218 (2%,M^+), 146 (40%,$C_{10}H_{12}N^+$), 91 (20%,$C_7H_7^+$), 72 (100 %,CH_3-$CHNMe_2^+$).

3.12.6. 2-(N,N-Dimethylamino)-1-phenyl-propan-1-on-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{83c}}$-$NMe_2$)

1.01 g (10.0 mmol) N,N-Diisopropylamin, 6.67 ml (10.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan, 2.23 g (10.0 mmol) Propiophenon-ortho-tolylimin ($\underline{\underline{83c}}$) und 2.61 g (10.0 mmol) N,N-Dimethyl-O-(diphenylphosphinyl)-hydroxylamin ($\underline{\underline{14i}}$) wurden wie in 3.12.2. beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das verbleibende gelbe Öl war eine Mischung aus $\underline{\underline{83c}}$-$NMe_2$ und $\underline{\underline{83c}}$.

Ausbeute (laut NMR-Integration) 54 %

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.05-1.38 (m;-$\underline{C}$-CH_3), 2.08 (s;ortho-CH_3), 2.28 und 2.37 (2s;NMe_2,$\underline{cis}$ und $\underline{trans}$), 6.46-8.15 (m;Aromaten-H).

MS (70eV): m/e = 266 (1%,M^+), 194 (100%,$C_{14}H_{12}N^+$), 91 35%,$C_7H_7^+$), 77 (10%,Ph^+), 72 (40%, CH_3CH=NMe_2^+).

D. Literaturverzeichnis

1) z.B. a. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/1 und Bd. 13/2a; b. E.M. Kaiser und D.W. Slocum in "Organic Chemistry" Vol. 26, "Organic Reactive Intermediates", S. 337-422, Academic Press, Inc., New York 1973; c. J.C. Stowell, "Carbanions in Organic Synthesis", J. Wiley, New York, 1979.

2) H. Gilman, J. Swiss und L.C. Cheney, J. Am. Chem. Soc. 62, 1963 (1940).

3) D.T. Longone und W.D. Wright, Tetrahedron Lett. 1969, 2859.

4) a. B.J. Wakefield, Organometal. Chem. Reviews 1, 131 (1966); b. J. Billet und S.G. Smith, J. Am. Chem. Soc. 90, 4108 (1968).

5) W.E. Bachmann und H.P. Hetzner, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 839 (1955).

6) H. Gilman und L. Fullhart, J. Am. Chem. Soc. 71, 1478 (1949).

7) a. P. Allen, J. Org. Chem. 7, 23 (1942); H.G. Houlton und H.V. Tartar, J. Am. Chem. Soc. 60, 544 (1938); b. C.S. Marvel und R.S. Johnson, J. Org. Chem. 13, 822 (1948).

8) a. J.P. Wibaut und H.P.G. van der Voort, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 798 (1952); b. J.P. Wibaut und R. Huls, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 1021 (1952).

9) a. R. Adams und J. Mathieu, J. Am. Chem. Soc. 70, 2120 (1948); b. W. Fabian, Dissertation, Universität Heidelberg, 1961.

10) a. L.-H. Chan und E.G. Rochow, J. Organomet. Chem. 9, 231 (1967); b. I. Pattison, K. Wade und B.K. Wyatt, J. Chem. Soc. A 1968, 837.

11) M.S. Newman und A.S. Smith, J. Org. Chem. 13, 592 (1948).

12) M.J. Jorgenson, Org. React. 18, 1 (1970).

13) H. Stetter und E. Reske, Chem. Ber. 103, 643 (1970).

14) H. Gilman und J.C. Bailie, J. Am. Chem. Soc. 65, 267 (1943).

15) A.S. Hussey, J. Am. Chem. Soc. 73, 1364 (1951).

16) K. Alder, F.H. Flock, A. Hausweiler und R. Reeber, Chem. Ber. 87, 1752 (1954).

17) G.H. Coleman und C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 50, 1193 (1928).

18) G.H. Coleman und C.B. Yager, J. Am. Chem. Soc. 51, 567 (1929).

19) G.H. Coleman, H. Soroos und C.B. Yager, J. Am. Chem. Soc. 55, 2075 (1933).

20) G.H. Coleman, H. Soroos und C.B. Yager, J. Am. Chem. Soc. 56, 965 (1934).
21) G.H. Coleman, M.A. Buchanan und W.L. Paxson, J. Am. Chem. Soc. 55, 3669 (1933).
22) G.H. Coleman, J. Am. Chem. Soc. 55, 3001 (1933).
23) G.H. Coleman, J.L. Hermanson und H.L. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1896 (1937).
24) G.H. Coleman und R.F. Blomquist, J. Am. Chem. Soc. 63, 1692 (1941).
25) R. Brown und W.E. Jones, J. Chem. Soc. 1946, 781.
26) N.I. Schewerdina und K.A. Kotscheschkow, Zh. Obshch. Khim. 8, 1825 (1938); C. 1940 I, 360.
27) N.I. Schewerdina und K.A. Kotscheschkow, Izv. Akad. SSSR 1941, 75; C. 1942 I, 1872.
28) a. H. Gilman, M.W. van Ess, H.B. Willis und C.G. Stuckwisch, J. Am. Chem. Soc. 62, 2606 (1940); b. H. Gilman und C.G. Stuckwisch, J. Am. Chem. Soc. 65, 1461 (1943); c. H. Gilman und S. Avakian, J. Am. Chem. Soc. 68, 1514 (1946); d. H. Gilman und R.K. Ingham, J. Am. Chem. Soc. 75, 4843 (1953).
29) P. Kovacic und S.S. Chaudhary, Org. Synth. 48, 4 (1968).
30) a. H.C. Brown, W.R. Heydkamp, E. Breuer und W.S. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 86, 3565 (1964); b. M.W. Rathke, N. Inoue, K.R. Varma und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 88, 2870 (1966).
31) G. Redeuilh, P. Rumpf und C. Viel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2668.
32) Y. Tamura, J. Minamikawa, S. Fujii und M. Ikeda, Synthesis 1974, 196.
33) R.H. Mueller, Tetrahedron Lett. 1976, 2925.
34) M. Horiike, J. Oda, Y. Inouye und M. Ohno, Agr. Biol. Chem. 33, 292 (1969).
35) T. Sheradsky und Z. Nir, Tetrahedron Lett. 1969, 77.
36) Y. Tamura, S. Kato und M. Ikeda, Chem. Ind. 1971, 767.
37) E. Schmitz und K. Jähnisch, Z. Chem. 11, 458 (1971).
38) S. Yamada, T. Oguri und T. Shioiri, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 623.

39) A.S. Radhakrishna, G.M. Loudon und M.J. Miller, J. Org. Chem. 44, 4836 (1979).

40) D.I.C. Scopes, A.F. Kluge und J.A. Edwards, J. Org. Chem. 42, 376 (1977).

41) H. Bayer, Dissertation, Universität München, 1979.

42) Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, Synthesis 1977, 1.

43) E. Schmitz, Russ. Chem. Rev. 45, 16 (1976).

44) a. P. Kovacic, M.K. Lowery und K.W. Field, Chem. Rev. 70, 639 (1970); b. J.W. Strand und P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc. 95, 2977 (1973); c. T.A. Wnuk, S.S. Chaudhary und P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc. 98, 5678 (1976).

45) H. Bock und K.-L. Kompa, Chem. Ber. 99, 1347, 1357, 1361 (1966).

46) N. Mayer, Diplomarbeit, Universität München, 1977.

47) a. Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii und M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 1239 (1973); b. Y. Tamura, persönliche Mitteilung.

48) a. L.A. Carpino, J. Am. Chem. Soc. 82, 3133 (1960); b. T. Sheradsky, J. Heterocycl. Chem. 4, 413 (1967).

49) D.H.R. Barton, L. Bould, D.L.J. Clive, P.D. Magnus und T. Hase, J. Chem. Soc. C 1971, 2204.

50) C.H.Wang und S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 79, 1924 (1957).

51) a. W.A. Higgins, P.W. Vogel und W.G. Craig, J. Am. Chem. Soc. 77, 1864 (1954); b. N. Kreutzkamp und H. Schindler, Arch. Pharm. 293, 296 (1960).

52) A.C. Cope und E. Ciganek, Org. Synth. Coll. Vol.4, 612.

53) A.C. Cope und E. Ciganek, Org. Synth. Coll. Vol.4, 339.

54) H.T. Clarke, H.B. Gillespie und S.Z. Weisshaus, J. Am. Chem. Soc. 55, 4571 (1933).

55) A.A.R. Sayigh und H. Ulrich, J. Chem. Soc. 1963, 3144.

56) a. analog 57); b. B.O.Handford, J.H. Jones, G.T. Young und T.F.N. Johnson, J. Chem. Soc. 1965, 6814, (alternative Darstellung durch Aminoxidpyrolyse).

57) G. Zinner und W. Kliegel, Arch. Pharm. 299, 166 (1966).

58) D.H. Williams und I. Fleming "Spektroskopische Methoden

zur Strukturaufklärung" Thieme-Verlag, Stuttgart 1975, S. 136.

59) a. P.G. Gassmann, Acc. Chem. Res. 3, 26 (1970); b. R.A. Abramovitch in "Organic Chemistry" Vol. 26 "Organic Reactive Intermediates, S. 181, Academic Press, Inc., New York 1973.

60) M. Anbar und G. Yagil, J. Am. Chem. Soc. 84, 1790 (1962).

61) a. J.H. Krueger, P.F. Blanchet, A.P. Lee und B.A. Sudbury, Inorg. Chem. 12, 2714 (1973); b. J.H. Krueger, B.A. Sudbury und P.F. Blanchet, J. Am. Chem. Soc. 96, 5733 (1974)

62) a. S. Oae und F. Yamamoto, Tetrahedron Lett. 1973, 5143; b. F. Yamamoto und S. Oae, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 77 (1975).

63) R.N. Haszeldine, T.J. Tewson und A.E. Tipping, J. Fluorine Chem. 8, 101 (1976).

64) T.M. Chapman und E.A. Freedman, J. Org. Chem. 38, 3908 (1973).

65) J.B. Hendrickson, K.W. Bair und P.M. Keehn, Tetrahedron Lett. 1976, 603.

66) G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim und K. Wagner, Angew. Chem. 90, 733 (1978).

67) a. M. Schlosser, "Struktur und Reaktivität polarer Organometalle", Springer-Verlag, Berlin, 1973; b. H.F. Ebel, "Die Acidität der CH-Säuren", Thieme-Verlag, Stuttgart, 1969; c. R.G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Marcel Dekker, Inc., New York 1973.

68) F.D. King und D.R.M. Walton, Synthesis 1975, 788.

69) R. West und P. Boudjouk, J. Am. Chem. Soc. 95, 3987 (1973).

70) J. Houben und E. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 3616 (1913).

71) a. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1 S. 221, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1963; b. S.L. Chissamova und G. Kamai, Zh. Obshch. Khim. 20, 1162 (1950); C.A. 49, 8789 (1955).

72) a. L. Birkofer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 429 (1942); b. H. Dahn und U. Solms, Helv. Chim. Acta 35, 1162 (1952).

73) L.W. Jones und M.C. Sneed, J. Am. Chem. Soc. 39, 674 (1917).
74) a. B.J.R. Nicolaus, G. Pagani und E. Testa, Helv. Chim. Acta 45, 358, 1381 (1962); b. E. Testa, B.J.R. Nicolaus, L. Mariani und G. Pagani, Helv. Chim. Acta 46, 766 (1963).
75) M.J.P. Harger, J. C. S. Chem. Comm. 1979, 768.
76) M. Lecher und J. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 912 (1922).
77) a. T.L. Brown, Adv. Organomet. Chem. 3, 365 (1965); b. T.L. Brown, Acc. Chem. Res. 1, 23 (1968).
78) a. M. Tiffeneau und K. Fuhrer, Bull. Soc. Chim. Fr. [4], 15, 162 (1914); b. E. Stoelzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 982 (1941); c. W. Hemilian und H. Silberstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 741 (1884).
79) a. K. Buckl, Dissertation, Universität München 1979; b. G. Boche, K. Buckl, D. Martens und D.R. Schneider, Tetrahedron Lett. 1979, 4967.
80) J. Meisenheimer und J. Link, Liebigs Ann. Chem. 479, 211 (1930).
81) H.G. Viehe, "Ynamines" in "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker, Inc., New York 1969, S. 861-912.
82) V. Wolf und F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).
83) a. H.G. Viehe und M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964); b. H.G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967).
84) R. Buijle, A. Halleux und H.G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966).
85) a. J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 871; b. J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 2787.
86) L.I. Peterson, Tetrahedron Lett. 1968, 5357.
87) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/2a, Georg-Thieme-Verlag, Stutgart, 1977.
88) a. J.F. Normant, Synthesis 1972, 63; b. G.H. Posner, "Conjugate Addition Reactions of Organocopper Reagents", Org. React. 19, 1 (1972); c. G.H. Posner, "Substitution Reactions Using Organocopper Reactions", Org. React. 22, 253 (1974).

89) R. Nast und W. Pfab, Chem. Ber. 89, 415 (1956).

90) H.O. House und W.F. Fischer, J. Org. Chem. 34, 3615 (1969).

91) z.B. a. H.B. Hass und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 75, 1382 (1953); b. J. Weinstock, J. Org. Chem. 26, 3511 (1961).

92) M. Larcheveque, G. Guillaumet, T. Cuvigny und P. Caubère, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2275.

93) a. H.M. Walborsky, F.J. Impastato und A.E. Young, J. Am. Chem. Soc. 86, 3283 (1964); b. H.M. Walborsky und A.E. Young, J. Am. Chem. Soc. 86, 3288 (1964).

94) H. Wintermayr, Universität München, persönliche Mitteilung

95) H.W. Thompson und B.S. Huegi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, 1603.

96) H. Prahl, Dissertation, Universität München 1968.

97) J. Sauer und H. Prahl, Tetrahedron Lett. 1966, 2863.

98) a. D.S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. 37, 395 (1980); b. D.S. Stephenson und G. Binsch, Quantum Chem. Progr. Exch. 11, 378 (1979).

99) a. A.G. Cook, "Enamines", Marcel Dekker, New York 1969, S. 118; b. L. Alais, R. Michelot und B. Tschoubar, C.R. Acad. Sci. Ser. C 273, 261 (1971); C. A. 75, 117723 (1971).

100) D.L. Whalen, J.F. Weimaster, A.M. Ross und R. Radhe, J. Am. Chem. Soc. 98, 7319 (1976).

101) B. Lemarié und J.L. Ripoll, Org. Magn. Res. 10, 169 (1977).

102) C.J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970, S. 203.

103) T. Schaefer und W.G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963).

104) M.I. Levenberg und J.H. Richards, J. Am. Chem. Soc. 86, 2634 (1964).

105) F.S. Arimoto und A.C. Haven, J. Am. Chem. Soc. 77, 6295 (1955).

106) a. G.R. Knox und P.L. Pauson, J. Chem. Soc. 1961, 4615; b. J. Boichard, J.P. Monin und J. Tirouflet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 851.

107) a. F.A. Cotton in F.A. Cotton und L.M. Jackman, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press,

New York 1975, S. 377; b. R.B. Larrabee, J. Organomet. Chem. 74, 313 (1974).

108) G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978).

109) A. Bieberbach, Dissertation, Universität München, 1976.

110) H. Weber, Diplomarbeit, Universität München, 1971.

111) W. Rutsch, A. Frey, M. Neuenschwander und P. Engel, Helv. Chim. Acta 62, 718 (1979).

112) G. Boche, M. Bernheim, D. Lawaldt und B. Ruisinger, Tetrahedron Lett. 1979, 4285.

113) J.M. Brown und M. Ogilvy, J. Am. Chem. Soc. 96, 292 (1974).

114) a. M. Julia und D. Arnould, Bull Soc. Chim. Fr. 1973, 746; b. M. Julia und J.M. Paris, Tetrahedron Lett. 1973, 4833; c. M. Julia und B. Badet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 1363; d. M. Julia und B. Badet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 525.

115) H. Hellmann und G. Opitz, "α-Amino-alkylierung", Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 44.

116) H. Hellmann und G. Opitz, Chem. Ber.90, 8 (1957).

117) T. Kauffmann und R. Joußen, Chem. Ber. 110, 3930 (1977).

118) z. B. a. H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, Diesterweg, Frankfurt 1970; b. R.L. Reeves in "The Chemistry of the Carbonyl Group", Interscience Publishers, London 1966, S. 567.

119) R. Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964).

120) N. Kornblum, R. Seltzer und P. Haberfield, J. Am. Chem. Soc. 85, 1148 (1963).

121) W.J. LeNoble, Synthesis 1970, 1.

122) Y. Hara und M. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1126 (1976).

123) N. Bacon, W.O. George und B.H. Stringer, Chem. Ind. 1965, 1377.

124) G. Boche, unveröffentlicht.

125) A. Brändström und U. Junggren, Tetrahedron Lett. 1972, 473.

126) a. M. Makosza, Chemie in unserer Zeit 12, 161 (1978); b. M. Makosza, Tetrahedron Lett. 1969, 677; c. M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

127) a. E.V. Dehmlov, Angew. Chem. 86, 187 (1974); b. E.V. Dehmlov, Angew. Chem. 89, 521 (1977).

128) J. Mathieu und J. Weill-Raynal, Formation of C-C-Bonds, Vol. II, G.-Thieme-Verlag, Stuttgart 1975.
129) E.J. Corey und D. Enders, Chem. Ber. 111, 1337 (1978).
130) a. G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968); b. G. Stork und S.R. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 85, 2178 (1963); c. G. Stork und S.R. Dowd, Org. Synth. 54, 46 (1974).
131) C. Hansch, F. Gschwend und J. Bamesberger, J. Am. Chem. Soc. 74, 4554 (1954).
132) J. Thesing und W. Sirrenberg, Chem. Ber. 92, 1748 (1959).
133) H. Schmidt, geplante Diplomarbeit, Universität München, 1980.
134) a. L. Spialter und J. A. Pappalardo, J. Org. Chem. 22, 840 (1957); b. S. Hünig und W. Baron, Chem. Ber. 90, 395 (1957).
135) P.A.S. Smith und S. Frank, J. Am. Chem. Soc. 74, 509 (1952).
136) J.T. King, J. Chem. Soc. 1951, 898.
137) J. von Braun, M. Kühn und O. Goll, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2330 (1926).
138) Charles J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970, 564.
139) O. Nauen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 442 (1884).
140) O. Wallach und M. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 184, 80 (1877).
141) L.I. Peterson, Tetrahedron Lett. 1968, 5357.
142) H.J. Taverne, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 16, 33 (1897).
143) I.D. Campbell und G. Eglington, Org. Synth. 45, 39 (1965).
144) D.R. Schneider, Dissertation, Universität München, 1977.
145) C.K. Ingold und J.A. Jessop, J. Chem. Soc. 1929, 2357.
146) R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, J. Organomet. Chem. 136, 1 (1977).
147) A. Davison und P.E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).
148) M.A. Cooper, D.D. Elleman, C.D. Pearce und S.L. Manatt, J. Chem. Phys. 53, 2343 (1970).
149) T.J. Katz und P.J. Garrat, J. Am. Chem. Soc. 86, 5194 (1964).
150) M. Neuenschwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz und H. Mühle, Helv. Chim. Acta 61, 2047 (1978).
151) J. Boeseken und H. W. van Ockenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 33, 317 (1914).

152. L. Field and P.H. Settlage, J. Am. Chem. Soc. 76, 1222 (1954).
153. R. Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 1272 (1880).
154. M. Julia and D. Uguen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 513.
155. A. Schüller, Z. Anorg. Allg. Chem. 40, 385 (1904).
156. [illegible], J. Am. Chem. Soc. 82, 1788 (1960).
157. [illegible], Tetrahedron 28, 3883 (1972).

Lebenslauf

Am 24. Januar 1953 wurde ich als Sohn des Geschäftsführers Erhard Bernheim und seiner Frau Hildegard, geb. Kuchenbaur, als erstes von drei Kindern in Augsburg geboren. Von 1959 bis 1963 besuchte ich die Volksschule. Im September 1963 trat ich in das Humanistische Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg ein, das ich im Mai 1972 mit der Reifeprüfung verließ.

Im Wintersemester 1972/73 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im April 1975 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im April 1977 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte.

Anschließend begann ich unter Anleitung von Prof. G. Boche mit meiner Diplomarbeit. Seit deren Abschluß im März 1978 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation. Während der Zeit der Diplomarbeit war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig, seither bin ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Organische Chemie beschäftigt.

Seit Dezember 1978 bin ich mit Susanne Bernheim, geb. Rieth, verheiratet. Am 9. Dezember 1980 wurde unsere Tochter Anna Maria geboren.